

12614  
18935-1-1

# ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum  
Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. H. BECQUEREL, M. BERTHELOT, BOURGOIN, AD. CARNOT,  
CLOEZ, DEBIZE, DEBRAY, DITTE, DUCLAUX, DUQUESNET, GAUDIN, L. GRUNER, JOLY,  
JUNGFLEISCH, LEMOINE, LODIN, MALLARD, MARGOTTET,  
MOUTIER, NIVOIT, ROLLAND, SCHLAGDENHAUFEN, SCHLÖSING, TERQUEM, TERREIL,  
URRAIN, VIELLE, ETC., ETC.

TOME 1<sup>er</sup>. — INTRODUCTION.

1<sup>er</sup> FASCICULE



PARIS

DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSEES, DES CHEMINS DE FER,  
DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES

19, Quai des Augustins, 49

1882



I

DISCOURS PRÉLIMINAIRE  
SUR LE DÉVELOPPEMENT ET LES PROGRÈS RÉCENTS DE LA CHIMIE

PAR M. E. FREMY

Voir table des matières, page 384

---

II

EXPOSÉ DE QUELQUES PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES CORPS

PAR M. ALFRED DITTE

Voir table des matières, page 873.



## AVANT-PROPOS

La science a pris aujourd'hui une telle extension, qu'un ouvrage complet sur la chimie doit être une œuvre collective. .

C'est cette conviction qui nous a fait entreprendre la publication de notre *Encyclopédie chimique*.

En nous adressant aux savants les plus compétents, en leur demandant d'écrire ce qu'ils connaissent mieux que personne et d'exposer leurs propres découvertes, nous sommes certains de faire un ouvrage de chimie à la fois original et complet.

Nous avons été vivement encouragés dans cette entreprise, par notre habile éditeur, M. Dunod, que j'ai l'honneur de compter parmi les anciens élèves de mon laboratoire du Museum, qui connaît notre science et qui l'aime : il a laissé prendre à notre publication toute l'étendue qu'exigent les progrès de la chimie.

Quant à mes collaborateurs qui m'ont offert leur concours avec tant de bienveillance, ils sont connus de tout le monde : on trouvera, dans la liste que nous publierons, les représentants les plus illustres de la science pure et appliquée : leur empressement m'a vivement touché ; je suis heureux de leur exprimer ici mes sentiments de profonde gratitude.

Nous avons donné à notre *Encyclopédie* la forme didactique d'un ouvrage de chimie.

Les corps seront étudiés dans l'ordre imposé par leurs caractères chimiques.

Sous ce rapport, notre *Encyclopédie* s'éloignera complètement d'un *Dictionnaire de chimie*, dans lequel les corps sont classés par ordre alphabétique.

Nous tenons à cette forme didactique ; car notre ouvrage n'a pas seulement pour but de faire connaître tous les faits de la chimie, mais aussi de mettre en évidence les rapports que ces faits présentent entre eux et

les conséquences qu'on doit en tirer. Or, c'est en groupant les découvertes, et en les classant dans un ordre scientifique, que les analogies apparaissent, que les lacunes se font sentir et que les faits prennent toute leur valeur.

Nous voulons en un mot qu'en lisant notre Encyclopédie, on puisse suivre le développement de la science et même pressentir ses progrès.

Avant d'aborder l'étude des corps simples, nous avons cru devoir placer en tête de notre ouvrage des considérations étendues sur l'histoire de la chimie, et sur les rapports qui existent entre la chimie et plusieurs autres sciences.

Nous donnons à ces généralités la dénomination d'*Introduction à l'étude de la chimie*.

Lorsqu'on se reporte aux brillantes découvertes qui sont dues à la fois à la chimie et à la physique, il est impossible de ne pas reconnaître la liaison intime qui rapproche ces deux sciences.

C'est pour consacrer en quelque sorte cette alliance précieuse de la physique et de la chimie, que nous avons donné une extension considérable à l'exposé des découvertes qui ont cette double origine.

Nous avons pensé également que pour faciliter les études de chimie expérimentale qui prennent aujourd'hui, et avec tant de raison, une grande importance, il était utile de placer, dans notre Introduction, quelques généralités sur les manipulations chimiques, sur l'emploi des réactifs et sur les dispositions que l'on doit donner aux laboratoires.

Ces études générales qui forment notre Introduction, porteront sur les questions suivantes :

1° Discours préliminaire sur le développement de la chimie, par M. Fremy ;

2° Propriétés générales des corps, par M. Ditte ;

3° Équilibre chimique, par M. Lemoine ;

4° Mécanique chimique fondée sur la thermochimie, par M. Berthelot ;

5° Électro-chimie, par M. H. Becquerel ;

6° Rapports de la chimie et de la physique, par M. Moutier ;

7° Sur la capillarité, par M. Terquem ;

8° Sur la cristallographie, par M. Mallard ;

9° Les laboratoires, par M. Fremy ;

10° Généralités sur les manipulations chimiques, par M. Terreil.

En lisant ces articles, on reconnaîtra que la même question a été quelquefois traitée par des auteurs différents et que les conclusions ne sont pas toujours les mêmes.

Un pareil fait se présentera souvent dans notre Encyclopédie ; nous le considérons comme nécessaire.

Nous croyons que dans une science comme la chimie, qui est en voie de formation, il est quelquefois utile de mettre en présence, des opinions différentes émises par plusieurs auteurs sur une même question.

La vérité ne se produit que lentement : le temps seul peut juger certains débats scientifiques et donne souvent raison à des opinions que l'on considérait d'abord comme erronées.

Soyons donc tolérants pour les hommes de science dont nous ne partageons pas les idées : n'oublions pas que les discussions, quand elles sont courtoises et consciencieuses, tournent toujours au profit de la science.

E. FREMY.



# ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE

---

## DISCOURS PRÉLIMINAIRE

### SUR LE DÉVELOPPEMENT ET LES PROGRÈS RÉCENTS DE LA CHIMIE

Par M. E. FREMY

Membre de l'Institut,

Directeur du Muséum d'histoire naturelle, Professeur à l'École polytechnique.

---

## PREMIÈRE PARTIE

---

Ce n'est pas une histoire de la chimie que j'ai voulu écrire : je me suis proposé seulement d'esquisser, à larges traits, la marche que notre science a suivie dans son développement, et de faire ressortir les grandes découvertes qui ont donné à la chimie le caractère scientifique qu'elle offre aujourd'hui.

Un résumé des progrès de la chimie, dans lequel les travaux anciens seront mis en présence des travaux modernes, m'a paru l'*introduction naturelle de notre Encyclopédie* : je voudrais aussi qu'il fût considéré comme un hommage rendu aux fondateurs de la chimie et à nos illustres maîtres.

Avant d'entrer dans le détail des découvertes qui constituent notre science, je crois qu'il est utile de les envisager dans leur ensemble et de les examiner en quelque sorte *à distance*, comme on le fait pour un tableau ; on aperçoit souvent ainsi des mérites qui échapperaient peut-être à une inspection minutieuse faite de trop près.

J'ai divisé ce travail en deux parties : dans la première j'analyse l'œuvre scientifique d'un certain nombre de chimistes éminents qui ne sont plus ; dans la seconde, je traite des découvertes dues principalement aux chimistes contemporains.

Les limites qu'il m'était impossible de dépasser dans un discours préliminaire m'ont empêché, à mon grand regret, de donner une étendue suffisante à l'exposé des découvertes fondamentales de la chimie et même souvent d'analyser des

travaux d'une importance incontestable : j'ose espérer que les chimistes voudront bien apprécier les difficultés et en même temps les exigences du résumé scientifique que j'ai entrepris; ils reconnaîtront, du reste, que ce qui n'est pas dit ici se trouvera dans le corps de notre ouvrage; car notre but principal est d'honorer le mérite scientifique et de rendre à chacun ce qui lui est dû.

Lorsqu'on suit les progrès de la chimie, on reconnaît que cette science présente, dans son développement, *une série de grandes époques* qui sont caractérisées par quelques-unes des découvertes suivantes :

1° Les observations chimiques des anciens qui ont servi de base à de grandes industries et à plusieurs opérations métallurgiques;

2° Les travaux des alchimistes qui, en cherchant soit une panacée, soit la transmutation des métaux, ont découvert la plupart de nos réactifs et un grand nombre de phénomènes que la science a expliqués ensuite;

3° L'application des réactifs chimiques à la découverte de plusieurs métaux nouveaux;

4° La création de l'analyse minérale qualitative;

5° La découverte de l'oxygène et des principaux gaz;

6° L'analyse de l'air et celle de l'eau;

7° La théorie de la combustion et de la respiration;

8° La constitution des acides, des bases et des sels établie nettement;

9° La révolution scientifique opérée par Lavoisier; la nomenclature chimique;

10° La découverte du chlore et de l'iode; la production des hydracides;

11° Les lois qui régissent les combinaisons chimiques;

12° Équivalents chimiques; Atomes;

13° La création de l'analyse minérale quantitative;

14° La découverte des métaux alcalins et alcalino-terreux;

15° Électrochimie;

16° La découverte de l'eau oxygénée et celle des corps peu stables;

17° Isomorphisme; isomérisie; polyatomicité;

18° Thermochimie; mécanique chimique; dissociation;

19° L'analyse spectrale;

20° La production artificielle des minéraux;

21° Études générales sur les métalloïdes, les métaux, les acides, les oxydes, les sulfures et les sels, qui forment la base de la chimie minérale et qui permettent de classer scientifiquement les corps simples et les corps composés;

22° Fondation de la chimie organique scientifique;

23° Analyse organique immédiate et élémentaire;

24° Découverte du premier radical composé, le cyanogène;

25° Radicaux hypothétiques; radicaux organo-métalliques;

26° Découverte des réactifs qui permettent d'établir les propriétés fondamentales des corps organiques;

27° Découverte des lois qui régissent la constitution des corps organiques; loi des substitutions; types chimiques; types moléculaires; la polyatomicité étendue aux principaux groupes de la chimie organique;

28° Synthèse organique;

29<sup>e</sup> Décomposition des corps organiques par l'action des ferments ;

30<sup>e</sup> Classification scientifique des corps organiques, basée sur leur composition, leur production synthétique et leurs réactions fondamentales ; étude des principales familles formées par les substances organiques.

En suivant cet ordre, qui représente à peu près celui d'après lequel les grandes découvertes chimiques se sont produites, je vais essayer de faire ressortir à la fois l'importance des inventions et le mérite de leurs auteurs.

## LA CHIMIE DES ANCIENS

Il est impossible de fixer la date des premières opérations chimiques.

Chez différents peuples et aux époques les plus reculées, on a su préparer quelques-uns des principaux réactifs, extraire les métaux de leurs minerais et les allier entre eux, produire le verre et les objets céramiques, isoler la chaux et la faire entrer dans des ciments, purifier les principaux sels, fabriquer le savon, extraire et employer différentes matières colorantes des végétaux, opérer la fermentation des sucs de fruits et celle de la farine.

Dans toutes ces opérations chimiques, l'esprit d'observation guidait seul les expérimentateurs et précédait de beaucoup les explications théoriques qui ont été données plus tard.

Les recherches de Ferdinand Hæfer ont fait connaître les principales opérations chimiques que les anciens savaient pratiquer.

Dès la plus haute antiquité, 2000 avant Jésus-Christ, les Chinois étaient déjà fort avancés dans la préparation des médicaments, dans les opérations métallurgiques et dans un certain nombre d'industries chimiques.

Ils fabriquaient la porcelaine ; ils préparaient un grand nombre d'alliages, tels que le bronze, le laiton, le pacfoug. Ils savaient extraire et purifier l'or, l'argent, le cuivre.

Avant notre ère, les Chinois fabriquaient une poudre véritable qu'ils employaient dans leurs feux d'artifice, et qui était composée, comme la nôtre, de salpêtre, de soufre et de charbon.

L'industrie chimique, chez les Indiens, remonte aussi aux temps les plus reculés.

Ils produisaient un acier particulier, nommé acier Wootz, dont la qualité n'a jamais été dépassée, et qui est aussi remarquable par sa ténacité que par sa trempabilité. Ils employaient le borax pour faciliter les soudures et préserver les métaux de l'oxydation, au moment où ils sont chauffés au rouge.

Les Indiens savaient extraire des plantes l'indigo et l'appliquer sur les étoffes.

Quant à l'industrie chimique chez les Égyptiens, les Phéniciens et les Hébreux, elle paraît être également très ancienne.

Les Égyptiens étaient d'une grande habileté dans l'art de la verrerie : non

seulement ils fabriquaient le verre incolore, mais ils étaient également experts dans la production des verres colorés et dans celle des émaux.

Lorsqu'on visite le musée égyptien du Louvre, on admire toujours ces figurines vitreuses, rappelant, par leurs belles colorations, celles du *lapis* ou de la *turquoise*. Ces couleurs ne sont reproduites que difficilement par l'industrie moderne.

Les anciens Égyptiens savaient décomposer le carbonate de chaux par la chaleur et en retirer la chaux caustique.

Ils avaient reconnu que cette chaux pouvait *caustifier* le carbonate de potasse retiré des cendres, et produire alors de la *potasse hydratée* qui convenait à la saponification des corps gras.

Ils préparaient, comme les Chinois et les Indiens, les principaux alliages.

Ils possédaient, pour la fabrication des couleurs minérales indestructibles, des recettes aujourd'hui perdues, et que nous serions heureux de connaître.

Les Égyptiens fabriquaient le vin et même la bière : ils connaissaient la fermentation du pain.

Ils savaient retirer, par la distillation du bois, ces agents conservateurs qui ont été décrits plus tard sous les noms de *créosote* et d'*acide phénique*.

Nous n'avons que des notions incomplètes sur l'ancienneté des industries chimiques dans le nouveau monde; mais si nous considérons ce qui s'est passé au Mexique pour le traitement des minerais d'argent, nous pouvons admettre que, là aussi, l'esprit d'observation a devancé de beaucoup les théories scientifiques, et qu'en Amérique les opérations métallurgiques sont bien anciennes.

C'est à la suite de réactions chimiques des plus compliquées que les Américains sont arrivés, de tout temps, à retirer l'argent de ses minerais; l'argent s'y trouve en général à l'état de sulfure d'argent, qui, dans cet état, ne se prête à l'amalgamation que lorsqu'il est changé en chlorure d'argent.

Pour arriver à ce but, les Américains commencent par transformer le sulfure de cuivre  $\text{SCu}$  en sulfate de cuivre, par un grillage modéré :

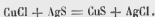


C'est ce sulfate de cuivre qui devient alors l'agent de modification du sulfure d'argent.

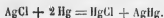
En effet, le sulfate de cuivre, une fois produit, jouit de la propriété d'agir à froid sur le sel marin et de former du sulfate de soude et du chlorure de cuivre.



Le chlorure de cuivre peut décomposer, à froid, le sulfure d'argent et donner naissance à du sulfure de cuivre et à du chlorure d'argent.



Le chlorure d'argent, qui est alors décomposable par le mercure, forme du chlorure de mercure et un amalgame d'argent.





Enfin l'amalgame d'argent, soumis à la distillation, donne de l'argent et du mercure qui se volatilise.



Telle est la série d'opérations chimiques qu'exécutaient depuis des siècles les anciens Américains, que nous avons appelés pendant longtemps des sauvages !

J'ai tenu à rappeler ici le principe de l'amalgamation américaine, pour démontrer à quels résultats peut conduire l'esprit d'observation, lors même qu'il n'est pas guidé par des considérations théoriques.

En résumé, les recherches de F. Hœfer démontrent nettement que, chez les anciens, les connaissances de chimie pratique étaient assez étendues et qu'elles portaient principalement sur les questions suivantes :

Métallurgie, exploitation des mines ; extraction et purification des principaux métaux, tels que l'argent, le cuivre, le zinc, le fer, le plomb, l'étain, le mercure, l'antimoine, l'or.

Préparation des alliages ; confection des monnaies ; coupellation des alliages de cuivre et d'argent.

Extraction de l'arsenic et du soufre.

Préparation des principaux sels, tels que les sels alcalins, le nitre, le sel marin, l'alun, le sel ammoniac.

Fabrication des verres, des poteries, des savons, des ciments ordinaires et même des ciments hydrauliques ; emploi du plâtre et des mortiers.

Production des principales couleurs minérales et organiques, telles que les couleurs rouges et jaunes, le blanc, le violet, le vert, les couleurs inaltérables.

Les anciens connaissaient aussi les principales applications de la chimie organique à l'industrie, comme la teinture, la préparation du vin, du vinaigre, du sucre, du miel, de la cire, de la farine, de l'amidon ; l'emploi des engrais ; la fabrication de l'encre ordinaire et celle des encres sympathiques ; l'art des embaumements ; l'extraction des poisons contenus dans les plantes ; la conservation de certaines substances alimentaires.

On voit que l'héritage chinique que nous avons reçu des anciens n'est pas à dédaigner.

Si les principales opérations de la chimie industrielle ont été pratiquées chez les différents peuples aux époques les plus reculées, on sait que la *science chimique* ne s'est développée qu'avec une grande lenteur et qu'elle n'existe réellement qu'à partir du dix-huitième siècle.

Entre les recettes chimiques des anciens et la chimie scientifique, vient se placer une époque intéressante, qui est celle des *alchimistes*.

## LES ALCHEMISTES.

L'alchimie a occupé les savants depuis les premiers siècles de l'ère chrétienne jusqu'à la fin du dix-huitième siècle.

On peut condamner certaines pratiques de l'alchimie que le charlatanisme a

exploitées; mais il aut reconnaître avec l'illustre M. Chevreul, dont les publications sur l'alchimie me servent ici de guide, que les sciences expérimentales sont nées en partie de l'alchimie, et qu'un grand nombre de faits appartenant à ce que l'on nomme aujourd'hui la chimie scientifique, ont été extraits des écrits des alchimistes.

Le but fondamental de l'alchimie était la recherche de la transmutation des métaux et la découverte d'une panacée.

Laissant de côté cette dernière question qui est du ressort de la médecine, je rappellerai que les alchimistes, ayant reconnu que la théorie des quatre éléments d'Aristote était insuffisante pour expliquer les phénomènes chimiques, admettaient trois éléments qu'ils nommaient *chimiques* pour les distinguer des quatre autres, et qui selon eux constituaient les métaux : ces trois éléments des alchimistes étaient le *soufre*, le *mercure* et le *sel*.

Les alchimistes pensaient que les métaux avaient une *sorte de vie*, et qu'ils étaient soumis à un *développement* qui les faisait passer de l'état *imparfait* à l'état *parfait*.

Les métaux imparfaits étaient le plomb, le fer, l'étain, le cuivre, le mercure.

Les métaux parfaits étaient l'argent, et surtout l'or.

L'altérabilité de certains métaux avait guidé sans doute les alchimistes dans cette classification.

Les métaux peuvent, dans le *sein de la terre*, disaient les alchimistes, passer de l'état imparfait à l'état parfait : cette *transmutation* se produit surtout par l'*action des corps célestes*, qui agit sur les métaux de manière à les *mûrir* et à *hâter leur développement*.

Mais cette transmutation naturelle exige un temps fort long, peut-être des siècles : il ne faut pas oublier que du temps des alchimistes, au moyen âge, l'influence des corps célestes, non seulement sur les minéraux, mais aussi sur les animaux et les plantes, était généralement admise : on *attribuait aux astres le pouvoir des actions à distance* !

L'*art alchimique* ou *hermétique* consistait à *suppléer par des pratiques alchimiques* à l'action lente et séculaire des corps célestes sur les métaux ; cet art pouvait opérer, d'après les alchimistes, en quelques mois et en quelques années ce que la nature mettait des siècles à produire.

Ce changement d'un métal imparfait en un métal parfait fut assimilé, par les alchimistes, à la *génération* ou au *développement d'un être vivant*, et même à une *fermentation*.

Cette assimilation de la transmutation des métaux à une génération, porta les alchimistes à rechercher, pour transmuter les métaux, les agents et les appareils qui conviennent le mieux à cette génération : aussi choisissaient-ils les substances auxquelles ils attribuaient des sexes différents ; ils les renfermaient dans un vase appelé, à cause de sa forme et de sa destination, *œuf philosophique* ; ils soumettaient cet appareil à une douce température, soutenue pendant longtemps, comme s'il s'agissait d'une *éclosion*.

La transmutation des métaux ayant été comparée à une fermentation, les alchimistes ont dû chercher le *ferment* qui pourrait déterminer cette *fermentation métallique*.

C'est à ce ferment des métaux qu'ils ont donné le nom de *pierre philosophale*, de *grand œuvre*, de *poudre de projection*, d'*élixir*, etc.

Ce ferment, cette pierre philosophale, pouvait donc, d'après les alchimistes, animer la matière métallique, suppléer à l'action séculaire des corps célestes, opérer enfin la transmutation des métaux imparfaits en métaux parfaits, c'est-à-dire en or.

L'*opération du grand œuvre* consistait à préparer d'abord la pierre philosophale, et ensuite à la faire agir sur les métaux imparfaits pour opérer leur transmutation.

Quelle était donc la nature de cette pierre philosophale ? Les alchimistes étaient loin de s'entendre sur ce point ; et cela se comprend, puisque l'agent qu'ils cherchaient n'existe pas, et que la réaction est imaginaire.

Pour certains alchimistes, la pierre philosophale était le cinabre ; pour d'autres, c'était tantôt l'arsenic, tantôt le soufre ; quelquefois même le zinc.

Ils donnaient le nom de pierre philosophale aux agents qui pouvaient s'unir aux métaux ; les apparences d'une transmutation métallique étaient dues probablement à la combinaison des métaux avec les corps qui pouvaient les altérer.

L'assimilation de la transmutation des métaux à un phénomène de fermentation, avait conduit les alchimistes à une conséquence que le charlatanisme a dû souvent exploiter.

La levûre de bière ne s'engendre qu'avec de la levûre ; aussi les alchimistes affirmaient qu'on ne pouvait produire de l'or qu'avec de l'or : ils en demandaient donc à ceux qu'ils trompaient.

De là une distinction entre l'*or vivant* et l'*or mort* : l'or vivant était celui qui se trouvait dans la pierre philosophale ; l'or mort était celui de la nature ; c'est-à-dire le métal arrivé à son état de perfection.

L'or que les alchimistes montraient n'était donc que celui qu'ils avaient introduit dans la préparation de la pierre philosophale.

Telles sont les idées principales qui se trouvent développées dans les écrits des alchimistes.

La transmutation des métaux, qui en est la base principale, est-elle absurde ? Évidemment non ; personne ne peut affirmer la simplicité des éléments ; aussi dit-on souvent que les *corps simples* sont ceux qui n'ont pas été *encore décomposés*.

En présence de ces transformations isomériques ou allotropiques si remarquables que les agents physiques font éprouver aux corps simples, tels que l'oxygène, le soufre, le phosphore, le carbone, le silicium, et dans lesquelles les propriétés des corps sont profondément modifiées, on peut croire souvent que les différences qui séparent entre eux certains corps simples sont dues à des modifications isomériques stables et permanentes.

Lorsqu'on voit le cyanogène, corps composé de carbone et d'azote, se comporter dans toutes ses réactions comme un corps simple, il est permis d'admettre que certains éléments pourront être un jour décomposés.

Mais il ne faut pas oublier que la chimie est, avant tout, une science expérimentale et qu'elle doit rejeter toute théorie qui ne serait pas fondée sur l'observation exacte des faits.

Or, comme la décomposition des corps simples ou la transmutation des métaux ne sont confirmées, quant à présent, par aucune expérience sérieuse, ces hypothèses ne doivent pas trouver place dans la science.

Pour compléter les généralités que j'avais à présenter sur l'alchimie, je ferai connaître quelques-unes des découvertes qui sont dues aux principaux alchimistes.

Ces documents sont empruntés aux publications du docteur F. Hæfer sur l'histoire de la chimie et aux importants articles, sur le même sujet, que M. Chevreul a publiés dans le *Journal des savants*.

#### GEBER.

Les premiers ouvrages publiés sur les opérations chimiques sont d'origine arabe.

Le plus remarquable de tous est dû à Djafar, connu sous le nom de *Geber*, qui a publié à la fin du huitième siècle un ouvrage important sous le titre de : *La somme de perfection du magistère*. Quoique Geber ait admis que les métaux sont formés de mercure, de soufre et d'arsenic, il a combattu, dans son livre, le principe de l'alchimie, c'est-à-dire de la transmutation des métaux qui commençait à se répandre : il dit en effet « qu'il faut se défier dans les recherches chimiques de l'imagination, et qu'il est aussi impossible de transformer les métaux les uns dans les autres, que de changer un bœuf en une chèvre. »

Geber décrit les propriétés alors connues du soufre, de l'arsenic, du mercure, de l'or, de l'argent, du plomb, de l'étain, du cuivre et du fer ; il donne des définitions précises de la sublimation, de la distillation, de la filtration, de la solution, de la coagulation ; il parle des gaz qui sont désignés sous le nom d'*esprits*.

Il décrit la coupellation qui consiste, dit-il, à séparer de leurs alliages l'or et l'argent au moyen du plomb qui entraîne les métaux étrangers et laisse les métaux précieux : l'opération doit être faite dans une coupelle d'os calcinés.

L'ouvrage de Geber contient les descriptions suivantes qui prouvent quel était déjà l'avancement, au neuvième siècle, des pratiques chimiques.

L'*eau-forte* (acide nitrique) se prépare par la distillation du sulfate de cuivre ou de l'alun avec le nitre : pour obtenir l'*eau régale* on ajoute du sel ammoniac à l'eau-forte.

La *pierre infernale* (nitrate d'argent) s'obtient en dissolvant l'argent dans l'eau-forte ; en évaporant la liqueur, on produit de petites pierres fusibles (*lapilli*) qui sont des cristaux.

Le *sublimé corrosif* (bichlorure de mercure) se forme en soumettant à la sublimation un mélange de sulfate de fer, d'alun, de sel marin, de mercure et de nitre : si le produit qui s'attache à la partie supérieure du vase est sale, on le soumet à une nouvelle sublimation.

Geber a connu les préparations de la potasse à la chaux, du sel ammoniac, du précipité *per se* (bioxyde de mercure), du foie de soufre, de l'alcool (Hæfer).

RHASÈS. — Ce médecin célèbre essaya, au neuvième siècle, de suivre les traces de Geber : il parle dans ses ouvrages de la préparation d'un liquide huileux très

actif, qu'il obtient en soumettant à la distillation le sulfate de fer : ce liquide n'est autre que l'acide sulfurique.

Rhasès a étudié la fermentation alcoolique et a donné le moyen de préparer facilement l'eau-de-vie.

AVICENNE, médecin arabe, s'est occupé d'études générales sur les métaux, sur les propriétés des eaux incrustantes et sur la constitution des aérolithes; il parle d'une masse de fer de 100 marcs, dont une partie fut envoyée au roi de Torate, qui voulut en faire fabriquer des épées; mais ce métal fut trouvé trop cassant.

ARTHEPHIUS est un véritable alchimiste; il a publié *Un livre secret sur la pierre philosophale* qui peut prolonger la vie au delà de mille ans, mais dont il ne donne pas la recette.

ALCHIR BECHIR a décrit, le premier, la préparation du phosphore, qu'il désigne sous le nom d'*escarboucle* ou de *bonne lune*.

Le procédé consiste à distiller un mélange d'urine, d'argile, de chaux et de charbon : il est à peu près le même que celui qui a été publié par Brandt au dix-septième siècle (F. Hæfer).

#### ALBERT LE GRAND.

Albert le Grand, né en 1193, mort en 1282, doit être considéré comme un des hommes les plus distingués du treizième siècle : ses ouvrages forment 21 volumes in-folio et donnent une idée exacte de l'état des connaissances chimiques au treizième siècle.

A cette époque, le soufre et le mercure sont considérés comme étant les principes des métaux.

Ces deux corps, purifiés et placés dans une *matrice convenable*, peuvent produire de l'or et de l'argent; s'ils sont impurs, ils formeront des métaux imparfaits : dans cette hypothèse, l'*œuvre chimique* serait plutôt une *purification* qu'une *transmutation*.

Albert le Grand a donné à l'*affinité* le sens que nous lui donnons aujourd'hui : le soufre, dit-il, noircit et brûle l'argent et presque tous les métaux, en raison de son affinité pour les corps métalliques.

Il a fait usage de la *synthèse* pour établir la composition du *cinabre* : il affirme en effet qu'on peut obtenir du cinabre en distillant un mélange de soufre et de mercure.

On trouve dans les ouvrages d'Albert le Grand la description exacte de la préparation de l'acide nitrique et de celle de l'eau régale.

#### ROGER BACON, né en 1214, mort en 1294.

Cet homme éminent s'est appliqué surtout à faire avancer la science par les démonstrations expérimentales : ses travaux portent principalement sur les applications des mathématiques à la physique et à la mécanique.

On lui doit cependant des observations chimiques importantes : dans son

*Speculum alchimie*, il parle d'une *flamme* qui se produit dans la distillation des substances organiques.

Il signale également un air qui est l'aliment du feu et un autre qui éteint le feu.

Roger Bacon aurait-il entrevu, au treizième siècle, l'oxygène et l'azote ?

Il est bien démontré aujourd'hui que si Roger Bacon a parlé dans ses ouvrages de la préparation et des propriétés de la poudre, ce n'est pas à lui que cette découverte doit être attribuée.

---

Parmi les alchimistes du treizième, du quatorzième et du quinzième siècle, nous citerons simplement les noms de quelques savants, beaucoup moins importants que ceux qui précèdent.

THOMAS D'AQUIN, disciple d'Albert le Grand, qui a donné des recettes utiles sur la coloration des verres, la fabrication des pierres précieuses artificielles, et la préparation de l'eau blanche (sous-acétate de plomb).

ALPHONSE X et ARNAUD DE VILLENEUVE, qui s'occupent, comme tous les alchimistes, de la transmutation des métaux et qui considèrent les métaux imparfaits comme des corps composés.

RAYMOND LULLE, qui assimile la formation des métaux à la génération des êtres vivants.

NICOLAS FLAMEL, qui disait avoir une recette particulière pour la préparation de la pierre philosophale, mais qui ne l'a jamais fait connaître.

#### BASILE VALENTIN.

Basile Valentin, moine alchimiste du quinzième siècle, s'est occupé principalement des composés produits par l'antimoine ; ses travaux ont un véritable intérêt : il connaissait l'antimoniate de potasse, l'oxyde d'antimoine, l'émétique, le vin stibié.

Il a décrit, pour la première fois, la préparation de l'*esprit de sel* (acide chlorhydrique), qu'il obtenait en chauffant le sel marin avec le vitriol ; cet acide lui a permis de produire le chlorure d'antimoine.

Dans l'ouvrage qu'il a publié sous le nom de *Char triomphal de l'antimoine*, Basile Valentin décrit très nettement la précipitation du cuivre par voie humide : pour retirer le cuivre de son minerai, il dit qu'il faut d'abord transformer, par le grillage, le sulfure de cuivre en sulfate, faire dissoudre le vitriol bleu dans l'eau et précipiter le cuivre par une lame de fer : c'est cette opération que l'on pratique aujourd'hui dans un grand nombre d'usines métallurgiques ; les alchimistes la considéraient comme une véritable transmutation du fer en cuivre.

Dans un ouvrage sur les sels, ayant pour titre : *Haliographia*, Basile Valentin décrit la préparation de l'*or fulminant*.

Il a donné également le moyen de produire artificiellement des *bains minéraux*.

Il a préparé l'acide sulfurique en traitant le soufre par l'acide nitrique.

Dans ses études sur le nitre, il a reconnu qu'il existait dans ce sel un corps qui déterminait l'*érosion des métaux* ; il avait donc le pressentiment de l'existence de l'oxygène dans le salpêtre.

Basile Valentin, parlant dans ses ouvrages de l'*esprit de mercure*, dit que c'est un *air volant*, qui se dilate et se mêle ensuite à l'air d'où il est sorti, qui agit à la fois sur les animaux, les végétaux et les minéraux.

Le *mariage de Mars et de Vénus*, dont Basile Valentin parle dans sa *Révélation des artifices secrets*, est la formation d'un sulfate double de fer et de cuivre qui se produit en faisant dissoudre les deux métaux dans l'acide sulfurique ; le sel double soumis à la calcination laissait un mélange d'oxydes de fer et de cuivre qui jouait un certain rôle dans les opérations de l'alchimie.

Basile Valentin a, le premier, signalé les dangers d'empoisonnement auxquels s'exposent les ouvriers qui grillent les arséniures métalliques.

On voit par ces citations, que nous empruntons à l'ouvrage d'Hæfer, que Basile Valentin doit être considéré comme un expérimentateur habile et un savant véritable.

#### ECK DE SULZBACH.

Il occupe parmi les alchimistes du quinzième siècle une place à part, comme le dit avec raison Hæfer.

C'est lui qui a démontré expérimentalement que les métaux augmentaient de poids lorsqu'on les calcinait.

« Six livres, dit-il, de mercure et d'argent amalgamés, chauffés dans quatre vases différents, pendant huit jours, ont éprouvé une augmentation de poids notable. »

Cette expérience remarquable, exécutée au mois de novembre 1489, pouvait manquer de précision, mais elle mettait en évidence un fait qui a été le point de départ des grandes découvertes chimiques faites à la fin du dix-huitième siècle.

C'est dans un ouvrage d'Eck de Sulzbach, intitulé : *la Clef des philosophes*, qu'on trouve la description de la préparation appelée *arbre de Diane*, que l'on obtient en mettant du mercure dans une dissolution de nitrate d'argent. L'auteur dit que l'on remarque bientôt dans la liqueur des choses merveilleuses ; on voit se produire des végétations délectables, des monticules et des arbustes.

On sait que ces végétations sont produites par un amalgame d'argent ; cette expérience s'exécute encore aujourd'hui dans nos cours, comme elle a été décrite par Eck de Sulzbach.

#### PARACELSE.

Cet homme étrange, et qui a laissé une réputation peut-être au-dessus de ses mérites, fut à la fois médecin et chimiste ; il naquit en 1493, à Einsiedel, en Suisse ; il fut considéré comme le chef de la médecine chimique et eut de

nombreux élèves ; il n'hésitait pas à dire que la chimie donnait la solution de tous les problèmes de physiologie, de pathologie et de thérapeutique, et que, en dehors de la chimie, les médecins, qu'il combattait, marchaient dans les ténèbres ; il faisait la guerre à outrance aux médecins à gants blancs, qui sont habillés en beau velours, en soie et en taffetas, et qui ne fréquentent jamais les laboratoires (F. Hœfer).

En dehors des exagérations et des violences de langage qui caractérisent souvent les réformateurs, on trouve dans les ouvrages de Paracelse des idées fort intéressantes sur la chimie.

Pour lui, c'est l'air qui fait vivre tous les êtres ; c'est l'air qui détermine la combustion du bois.

Il a connu l'augmentation de poids qu'éprouve l'étain lorsqu'on le calcine à l'air, et il dit que cette augmentation est due à *une portion de l'air qui s'unit au métal*.

Il parle d'un air particulier qui se dégage dans l'action de l'acide sulfurique sur le fer, et il n'est pas éloigné de penser que cet air est un des éléments de l'eau.

Mais comme presque tous les alchimistes, Paracelse admet que les métaux sont composés de trois éléments, l'esprit, l'âme et le corps, c'est-à-dire de mercure, de soufre et de sel.

La *rouille* est, suivant lui, la *mort* d'un métal.

Le safran de Mars (peroxyde de fer) est du fer mort.

Le vert-de-gris est du cuivre mort ; le mercure calciné et devenu rouge est aussi du mercure mort.

Les métaux morts, les *chaux des métaux*, peuvent être *révivifiés* ou *réduits*, par de la suie. Paracelse a peut-être employé, le premier, l'expression de *réduction*, pour expliquer la révivification des métaux dans la calcination des oxydes avec le charbon.

On connaissait donc au commencement du seizième siècle les grands phénomènes de la chimie, qui n'ont été expliqués qu'à la fin du dix-huitième siècle ; du reste, les opérations métallurgiques, pratiquées depuis si longtemps, étaient basées sur ces réactions.

Paracelse paraît avoir connu le zinc à l'état métallique ; on trouve, dit-il, en Carinthie, un singulier métal, comparable au mercure et au bismuth (F. Hœfer).

On doit à Paracelse la description exacte du procédé à employer pour séparer l'or de l'argent ; il faut, dit-il, traiter l'alliage par l'eau-forte, qui dissout l'argent et laisse l'or en petits graviers noirs ; pour retirer ensuite l'argent de la liqueur, il suffit d'y introduire une lame de cuivre, qui se corrode, en faisant déposer l'argent au fond du vase.

---

Paracelse avait formé de nombreux élèves, parmi lesquels nous citerons :

*Léonard Turneysser*, qui passait pour avoir trouvé un réactif propre à déceler les changements qu'éprouve le sang dans les différentes maladies.



*Oswald Croll*, qui préparait la lune cornée (chlorure d'argent), en précipitant une dissolution de pierre infernale (nitrate d'argent) par le sel marin.

*Pierre Sévérin*, qui s'était occupé surtout de recherches sur les composés de l'antimoine et qui préconisait leur emploi dans le traitement des maladies.

*Arago de Toulouse*, qui vantait les propriétés thérapeutiques des préparations à base de mercure.

*Joseph Duchesne*, médecin de Henri IV, qui a fait connaître le mode de préparation du *laudanum* ; c'est ce même médecin qui a dit comment on pouvait extraire le *gluten*, substance glutineuse, que l'on obtient en malaxant de la pâte de farine sous un filet d'eau ; il paraît aussi avoir entrevu l'*azote*, qu'il retire du nitre et qui éteint la flamme.

Si Paracelse eut des élèves et des admirateurs nombreux, il eut plusieurs détracteurs, parmi lesquels on peut citer Libavius.

*Libavius*, né à Halle en 1560, fut un observateur habile ; on lui doit des expériences intéressantes qu'il a décrites dans un ouvrage ayant pour titre : *Alchymia recognita*.

D'après Hæfer, c'est Libavius qui a donné le nom d'*esprit de soufre* à l'acide sulfureux qui se produit dans la combustion du soufre : il a reconnu qu'une dissolution d'acide sulfureux se change, à l'air, en acide sulfurique, et que l'acide que l'on obtient ainsi est identique avec celui qui se forme dans la distillation du sulfate de fer ou dans le traitement du soufre par l'acide nitrique.

On a appelé *liqueur fumante de Libavius* le corps fumant à l'air que ce chimiste obtenait en distillant un mélange d'amalgame d'étain et de sublimé corrosif : ce liquide est, comme on le sait, le bichlorure d'étain.

*Georges Agricola*, né à Glaucha (Saxe) en 1494, mort en 1555, peut être considéré comme le représentant de la chimie métallurgique au seizième siècle ; ses principales observations ont été consignées dans son ouvrage, qui a pour titre : *De re metallica*.

Agricola donne les caractères distinctifs des terrains riches en minerais, et décrit avec précision la forme des appareils dans lesquels les différents minerais peuvent être traités ; il fait connaître les opérations qu'il faut exécuter pour obtenir les métaux à l'état de pureté.

Parmi les métallurgistes du seizième siècle, nous signalerons encore *Biringuccio*, qui décrit avec exactitude le mode d'analyse des alliages d'or et le procédé qui porte le nom d'*inquartation*.

*Perez de Vargas*, dans son traité *De re metallica*, publié à Madrid en 1569, parle du peroxyde de manganèse dont il fait connaître les propriétés : il décrit la

trempe de l'acier et particulièrement celle que l'on a nommée *trempe en paquets*, et qui se produit sous l'influence des corps organiques azotés.

#### BERNARD PALISSY.

Ce savant éminent, qui est un des fondateurs de la méthode expérimentale, naquit en 1499, près d'Agen ; tout le monde connaît les tribulations, la persévérance dans les recherches et le noble caractère du célèbre inventeur des *rustiques figulines*, qui en 1572, avec Ambroise Paré, avait échappé aux massacres de la Saint-Barthélemy, et qui, sans jamais se décourager, continua ses recherches jusqu'à sa mort : Bernard Palissy mourut à l'âge de quatre-vingt-dix ans.

Il donna, le premier, l'explication de la cristallisation des sels, que les alchimistes prenaient pour une *transmutation de l'eau*.

On lui doit la distinction des sels d'avec les autres composés chimiques : dans son *Traité des sels*, il démontre la véritable constitution du vitriol, de l'alun, du borax, du sublimé, du tartre, du sel ammoniac.

Son livre ayant pour titre : *l'Art de terre du potier d'Agen* fournit des documents précieux sur la composition et l'emploi des émaux.

Dans ses recherches sur les engrais et sur le fumier, on trouve déjà des principes de la chimie agricole.

Bernard Palissy fut un adversaire décidé des alchimistes ; il démontra toute la fausseté de leurs affirmations quant à la production de l'or ; dans son traité de *l'Or potable* il attaqua le charlatanisme des médecins qui considéraient l'or potable comme une panacée, en démontrant que, dans cette préparation, l'or était simplement dans un état de grande division.

Cette réaction contre le charlatanisme, commencée au seizième siècle par Agricola et Bernard Palissy, va s'accroître dans le dix-septième, et donner naissance aux travaux importants de Van Helmont, de Robert Boyle et de J. Mayow.

VAN HELMONT, né à Bruxelles en 1577, mort en 1644.

Van Helmont, savant éminent, et grand médecin, est également un des fondateurs de la *méthode expérimentale*. Il eut surtout le grand mérite de proclamer la nécessité d'employer la balance pour contrôler les opérations chimiques.

On lui doit, en chimie, des découvertes de premier ordre.

Van Helmont fut en quelque sorte le précurseur de la chimie pneumatique en découvrant des corps palpables quoique matériels, auxquels il donna le nom de *gaz* (Hæfer).

« Le charbon, dit Van Helmont, dégage par la combustion de l'*esprit sylvestre* : soixante-deux livres de charbon de chêne donnent une livre de cendres : les soixante et une livres qui restent ont servi à former l'*esprit sylvestre* ; cet esprit inconnu jusqu'ici, qui ne peut être contenu dans les vaisseaux, je lui donne le nom de *gaz* ; ce *gaz*, je le fais sortir aussi par la fermentation, comme cela s'observe dans la production du vin, du pain et de l'hydromel. »

Van Helmont constata également que ce gaz qui se produit dans la combustion du charbon et dans la fermentation, est le même que celui qui se dégage, soit dans l'action d'un acide sur les sels calcaires, soit au moment de la dissolution des pierres d'écrevisses dans le vinaigre, soit dans certaines eaux minérales, telles que celles de Spa; c'est lui qui les rend mousseuses.

Van Helmont reconnut que ce gaz peut produire des asphyxies et qu'il s'engendre dans le tube digestif.

Après avoir fait ces importantes découvertes, Van Helmont eut à examiner s'il n'existe pas d'autres gaz que le gaz sylvestre. Étudiant les gaz qui se forment dans les différentes parties du tube intestinal, il reconnut que les uns s'enflamment, et que d'autres éteignent, au contraire, les corps en combustion : il arriva donc à cette conclusion qu'il doit exister plusieurs sortes de gaz.

Pour Van Helmont, la flamme n'est autre chose qu'une *fumée allumée* : « Placez, dit-il, une bougie au fond d'une cuvette, versez-y de l'eau, recouvrez la bougie dont le bout allumé reste hors de l'eau dans la cloche de verre renversée : vous verrez bientôt l'eau, comme par une sorte de succion, s'élever dans la cloche, prendre la place de l'air diminué et la flamme s'éteindre. »

C'est cette belle expérience, si bien instituée par Van Helmont, mais mal interprétée par lui, qui a permis au génie de Lavoisier d'établir la composition de l'air et la théorie de la combustion.

On doit aussi à Van Helmont la préparation du *gaz du sel* (acide chlorhydrique), qu'il produisait en traitant le sel marin par l'eau-forte.

Il obtint le gaz sulfureux en faisant brûler le soufre à l'air : il constata que le gaz sulfureux avait la propriété d'éteindre la flamme.

Van Helmont rejeta toujours, comme erronée, la doctrine généralement admise de la transformation de l'air en eau.

Il fit connaître la préparation de la *liqueur des cailloux*, que l'on obtient en faisant fondre du sable ou des cailloux pilés avec de la potasse. « En versant dans cette liqueur, dit Van Helmont, une quantité d'eau-forte suffisante pour saturer tout l'alcali, on voit la silice se précipiter, sans avoir été changée dans ses propriétés et sa composition. »

Dans cette expérience remarquable et dans son interprétation, Van Helmont a donné, le premier, l'idée d'une saturation d'alcali par un acide.

Les alchimistes regardaient la dissolution d'un métal dans un acide ou celle d'un sel dans l'eau comme une destruction de ces corps; c'est Van Helmont qui a démontré que, dans ces différents cas, l'essence même des corps dissous n'est pas altérée.

Il a signalé l'existence d'un acide particulier dans le suc de l'estomac (suc gastrique); il a dit que cet acide était aussi nécessaire à la digestion que la chaleur animale.

Van Helmont enfin peut être considéré comme le créateur de la chimie pharmaceutique : il a fait ressortir l'inconvénient que présentaient les préparations pharmaceutiques qui contiennent une proportion énorme de substances inertes et dans lesquelles le principe actif ne se trouve qu'en petite quantité.

Il fit en médecine un fréquent usage des préparations antimoniales et mercurielles : il employait le sulfate de cuivre comme vomitif.

## ROBERT BOYLE.

Robert Boyle, le fondateur de la Société Royale de Londres, est né en 1626 et mort en 1691. Boerhave a dit de lui qu'il avait été l'ornement de son siècle : R. Boyle fut aussi un des promoteurs les plus ardents de la *méthode expérimentale* ; il n'hésita pas à combattre les fausses doctrines de l'alchimie qui étaient professées avant lui ; il insistait sur la nécessité de recourir à la chimie expérimentale pour résoudre les problèmes de médecine ; il était persuadé que l'étude des ferments pourrait un jour éclaircir tous les phénomènes de pathologie jusqu'alors inexplicables. Dans un discours préliminaire, il déclare que les plus grands services que les chimistes peuvent rendre, consistent à faire des expériences, à recueillir des observations, sans chercher à établir aucune théorie avant d'avoir donné la solution expérimentale des problèmes qui peuvent se présenter (Hœfer).

R. Boyle annonce dans ses ouvrages qu'il viendra un jour où l'on découvrira un grand nombre d'éléments différents : il soutient que l'or, comme tous les autres métaux, est indécomposable. « Je voudrais bien, dit-il, savoir comment on parviendrait à décomposer l'or en soufre, en mercure et en sel ; je m'engagerais à payer les frais de cette expérience ; j'avoue que pour ma part je n'y ai jamais pu réussir. »

*A partir des déclarations de R. Boyle, on peut dire que l'alchimie n'existe plus.*

On doit à R. Boyle la distinction précise du mélange et de la combinaison. Dans un mélange, dit-il, les corps qui se constituent conservent chacun leurs propriétés caractéristiques, et sont faciles à séparer les uns des autres ; tandis que dans une combinaison les parties constituantes perdent leurs propriétés et sont difficiles à séparer. Il cite, comme exemple, le sucre de Saturne, qui est sucré, tandis que le vinaigre et la litharge n'ont pas de saveur sucrée.

On lui doit une expérience des plus curieuses, qui démontre nettement l'influence de l'air dans l'oxydation des métaux. Il introduisait dans une fiole un mélange de limaille de cuivre et d'ammoniaque, et il fermait hermétiquement la fiole après y avoir placé un petit baromètre : il constatait que la pression diminuait dans l'appareil à mesure que la liqueur prenait une coloration bleue.

R. Boyle a décrit également des dispositions ingénieuses pour recueillir l'hydrogène qui s'engendre dans la réaction du fer sur l'acide sulfurique.

R. Boyle disait que le vert-de-gris et la rouille sont produits par des effluves de l'air qui corrodent les métaux, et que l'étude de ces corps ferait connaître un jour la composition de l'air.

Il a consacré un grand nombre de travaux à la recherche d'une *substance vitale* qui existe dans l'air, qui intervient dans la combustion et dans la respiration, qui entretient les flammes : cette substance s'échappe, dit-il, lorsqu'on croit la saisir.

R. Boyle constate, par l'expérience, l'augmentation de poids que les métaux éprouvent lorsqu'on les calcine à l'air ; mais il commet une grave erreur que le génie de Lavoisier devait rectifier, lorsqu'il dit que l'augmentation de poids

*des métaux est due à la fixation des molécules du feu, qui passent à travers les pores des appareils et qui sont en nombre assez considérable pour être sensibles à la balance.*

Le mémoire dans lequel Lavoisier a démontré l'erreur de R. Boyle a été l'origine des admirables travaux du grand chimiste français.

R. Boyle étudiant les produits de la distillation du bois, et faisant usage de la chaux dans la rectification des corps volatils, est arrivé à séparer l'acide acétique de l'esprit de bois.

On doit à R. Boyle des observations nombreuses qui ont joué un grand rôle dans l'analyse chimique.

Il a le premier employé le sirop de violettes pour reconnaître les alcalis.

Il a fait un usage fréquent de la balance pour se rendre compte des phénomènes de dissolution et de précipitation : c'est ainsi qu'il a constaté que l'argent, une fois en dissolution dans l'acide nitrique et précipité ensuite par l'eau salée, pèse plus que l'argent employé.

R. Boyle a donné le premier des notions précises sur la composition des eaux minérales : il a employé la noix de galle pour caractériser les eaux ferrugineuses ; le sirop de violettes lui servait à définir les eaux alcalines ; l'ammoniaque lui permettait de reconnaître le cuivre ; le nitrate d'argent caractérisait les eaux salées ; il a constaté la présence de l'arsenic dans certaines eaux minérales.

Il a même employé le microscope pour reconnaître, dans les eaux minérales, certaines matières organisées.

R. Boyle mit le premier en doute la doctrine que l'on professait alors et qui faisait considérer l'eau comme un corps simple.

Les chimistes savent que R. Boyle a donné son nom à la liqueur sulfureuse fumante que l'on obtient en distillant un mélange de soufre, de chaux et de sel ammoniac.

RODOLPHE GLAUBER, né à Carlsbad en 1604, mort à Amsterdam en 1668.

C'est Glauber qui constata les propriétés purgatives du sulfate de soude ; il obtint ce sel sous la forme de beaux cristaux ; il prouva l'identité du sulfate de soude contenu dans certaines eaux naturelles avec le *caput mortuum*, comme on disait alors, c'est-à-dire le sulfate de soude qui résulte de la décomposition du sel marin par l'acide sulfurique. Le sulfate de soude a été appelé pendant longtemps SEL ADMIRABLE DE GLAUBER.

Glauber a étudié particulièrement l'acide chlorhydrique : il a peut-être entrevu le chlore, car il parle d'un gaz jaune qui dissout les métaux et que l'on obtient dans la réaction de quelques oxydes sur l'esprit de sel (acide chlorhydrique).

Revenant sur des faits signalés par Libavins et R. Boyle, Glauber a démontré que c'est l'or divisé qui colore le verre en rose.

On doit également à Glauber des observations très précises sur les composés d'antimoine (Hofer).

Glauber a constaté la neutralité que certains sels conservent après une double décomposition.

JEAN KUNCKEL, né à Reudsbourg en 1630, mort en 1702.

Kunckel fut un des adversaires les plus ardents des doctrines de l'alchimie : ayant à s'expliquer sur la transmutation des métaux il dit : En chimie il y a des décompositions, des combinaisons, des purifications, mais il n'y a pas de transmutation. L'œuf éclôt par la chaleur d'une poule; mais nous ne pouvons pas faire un œuf; nous pouvons le détruire et l'analyser, voilà tout.

Kunckel a combattu le fameux *Alkahest* de Paracelse et de Van Helmont, c'est-à-dire le dissolvant universel de tous les corps de la nature. Si l'*Alkahest* dissout tous les corps, disait Kunckel, il doit aussi dissoudre le vase qui le contient; s'il dissout la silice, il doit dissoudre le verre qui est fait avec la silice.

On doit à Kunckel la découverte du *pourpre* de Cassius qui lui servit à préparer ce qu'il appelait du *rubis artificiel*, c'est-à-dire du verre coloré en rose par l'or divisé.

Les mémoires de Kunckel sur les fermentations contiennent plusieurs faits intéressants.

On peut considérer Kunckel comme un des promoteurs de la médecine chimique basée en partie sur l'emploi des composés métalliques, principalement des préparations d'antimoine.

Kunckel constata, le premier, l'influence de la lumière sur la végétation.

On trouve également dans les ouvrages de Kunckel cette observation importante dont H. Davy a tiré un si grand parti : lorsqu'on interpose, dit Kunckel, entre la flamme et le métal qu'elle fait fondre, une gaze métallique, l'action de la flamme est suspendue.

Kunckel attaché son nom à la découverte du phosphore; mais on doit dire plutôt que c'est lui qui décrivit, avec exactitude, la meilleure méthode à employer pour obtenir ce corps simple.

R. Boyle avait parlé avant lui de la préparation du phosphore.

Hœfer fait connaître, dans son histoire de la chimie, la part qui a été prise, dans cette découverte importante, par R. Boyle, Baudouin, Krafft, Brand, Homberg et Kunckel.

ANGELO SALA, né à Vicence. — Dans ses écrits publiés à Francfort en 1647, il s'est montré l'ennemi du charlatanisme et des doctrines alchimiques. On lui doit une étude des composés d'antimoine, de l'émétique ordinaire; il parle même d'un *émétique à base de fer*, dans lequel l'oxyde de fer remplace l'oxyde d'antimoine.

JOACHIM BECHER, né à Spire en 1635, mort en 1682. — Il croyait encore aux trois éléments des alchimistes, qui constituaient tous les métaux : il fut le maître de Stahl.

NICOLAS LEFÈVRE est l'auteur du premier traité qui ait été publié sur la chimie : cet ouvrage parut à Paris en 1660. N. Lefèvre fut appelé par Vallot, premier

médecin de Louis XIV, à occuper après la mort de Davisson la place de démonstrateur de chimie au Jardin du Roi.

L'ouvrage de N. Lefèvre eut un très grand succès, et fut traduit dans plusieurs langues : il avait le grand mérite de réunir les principaux faits chimiques et les doctrines qui étaient alors admises ; il divisa la chimie en trois parties :

L'une qui est scientifique et contemplative, il la nomme *philosophique* ;

La seconde est la *médecine chimique* ;

La troisième est la chimie *pharmaceutique*.

Nicolas Lefèvre s'est particulièrement occupé des dissolutions salines : on lui doit une définition précise des solutions *saoulées*, c'est-à-dire *saturées*.

CHRISTOPHE GLASER, né à Bâle, remplaça N. Lefèvre dans la place de démonstrateur au Jardin du Roi. Il publia en 1663 un traité de chimie qui fut très estimé : il a décrit le premier la fusion du nitrate d'argent qu'on peut couler ensuite dans des lingotières (pierre infernale).

Le *sel de Glaser* est du sulfate de potasse que ce chimiste préparait en faisant fondre du soufre et du nitre ; ce corps était employé dans le traitement des fièvres ardentes.

NICOLAS LEMERY, né à Rouen en 1645, mort à Paris en 1699, était disciple de Glaser : il fit avec le plus grand succès, dans la rue Galande, un cours public de chimie. Son *Traité de chimie* eut encore plus de succès que ceux de Lefèvre et de Glaser : il était le partisan décidé de la méthode expérimentale. Il distingua, le premier, les opérations de la *voie humide* d'avec celles de la *voie sèche*.

Il fit connaître la véritable composition du sulfure d'antimoine et expliqua la réduction de ce sulfure par le fer. On doit à Lemery l'emploi de l'aimant pour reconnaître la présence du fer dans les substances pulvérulentes.

Lemery démontra dans ses cours qu'un mélange de parties égales de limaille de fer et de soufre humectés, s'échauffe par la combinaison du fer et du soufre, dégage des gaz et de la vapeur d'eau qui peuvent soulever et même projeter du sable qui a été placé sur le mélange.

Lemery expliquait ainsi la chaleur centrale de la terre, l'origine des volcans, les tremblements de terre, etc. On donne à cette expérience le nom de *volcan artificiel de Lemery*.

GUILLAUME HOMBERG, né en 1652 à Batavia, mort à Paris en 1715 ; c'est lui qui enseigna la chimie au Rêgent.

Le *phosphore de Homberg* est du chlorure de calcium phosphorescent, que Homberg préparait en calcinant une partie de sel ammoniac en poudre et deux parties de chaux vive.

On doit à Homberg des travaux très intéressants sur la *saturation des acides par les alcalis* : ces découvertes étaient de nature à mettre sur la voie des équivalents et des proportions multiples, comme Hæfer le dit avec raison.

Homberg déterminait par la balance les quantités des différents acides qui pouvaient se combiner avec une quantité constante de potasse et formait ainsi une table qui représentait la *force* des acides et celle des bases.

Il a publié des expériences très intéressantes sur la fusion et la volatilité des différents métaux, qu'il déterminait au moyen d'une *lentille ardente* que le duc d'Orléans avait achetée.

JEAN REY (1630).

C'est au milieu du dix-septième siècle que des notions précises furent données sur l'augmentation de poids que les métaux éprouvent lorsqu'on les calcine à l'air, et ensuite sur la composition de l'air atmosphérique et son rôle dans les réactions chimiques.

L'augmentation de poids des métaux par la calcination à l'air était connue depuis longtemps : au neuvième siècle Geber la signale déjà et elle est rappelée souvent ensuite dans les écrits d'un grand nombre d'alchimistes, comme je l'ai dit précédemment ; *mais la cause de cette augmentation de poids était inconnue* ; c'est à Jean Rey que revient l'honneur de cette grande découverte qui a exercé sur les progrès de la chimie et sur ses applications à l'industrie une influence considérable.

Un médecin du nom de Jean Rey, né à Bugues dans le Périgord, consulté par Brun, apothicaire à Bergerac, qui venait de constater l'augmentation de poids de l'étain calciné, publia en 1630 un petit ouvrage dédié au duc de Bouillon intitulé : *Essays sur la recherche de la cause pour laquelle l'estain et le plomb augmentent de poids quand on les calcine*.

Après avoir fait un grand nombre d'expériences pour apprécier la cause véritable du phénomène, Jean Rey déclare que l'augmentation de poids des métaux par leur calcination est due à la fixation de l'air.

J. Rey s'exprime du reste dans les termes suivants :

« A cette demande doncques, appuyé sur les fondements ja posez, je responds » et soutiens glorieusement que ce surcroit de poids vient de l'air qui dans le » vase a été *essessi*, appesanti et rendu aucunement adhésif par la véhémence » et longuement continue chaleur du fourneau ; lequel air se mêle avecque la » chaux (a ce aidant l'agitation fréquente) et s'attache à ses plus menues parties ; » non autrement que l'eau appesantit le sable que vous jettez dans icelle pour » l'amoitir et adhérer au moindre de ses grains. »

Pour expliquer le phénomène qui l'occupait, J. Rey se fondait sur la pesanteur de l'air ; il dit en effet : *L'air est un corps pesant et comme tel il peut céder à l'étain et au plomb ses molécules pesantes qui par leur addition augmentent le poids primitif des métaux*.

J. Rey, qui était chimiste et physicien, a établi la pesanteur de l'air sur des expériences de physique positives, en pesant par exemple des corps dans le vide et dans l'air, ou en montrant que le poids d'un ballon augmente lorsqu'on y insuffle de l'air.

Il a eu outre critiqué les explications de l'augmentation de poids des métaux calcinés à l'air données par les alchimistes, qui admettaient que l'augmentation de poids était due soit aux sels qui passaient du combustible dans le métal, soit à la *suie* qui se dégage des charbons.



Pour répondre à ces objections, J. Rey constata que l'augmentation de poids des métaux a lieu soit lorsqu'on les chauffe avec une forte lentille soit avec une gueuse de fer rougie.

Lorsqu'on voit, après la publication de J. Rey, un homme éminent comme R. Boyle attribuer encore l'augmentation de poids des métaux calcinés à la suie qui passe à travers le verre des appareils, et soutenir que le phénomène a lieu aussi bien dans des vases fermés que dans des vases ouverts, on reconnaît tout le mérite des observations de J. Rey et les difficultés que présentait le problème qu'il avait à résoudre à cette époque de la science.

Je dirai donc avec Hœfer que J. Rey, que le *médecin périgourdin*, comme on l'a dit souvent avec un certain sentiment de dénigrement, était un observateur éminent qui devançait son siècle : et l'on est surpris qu'en parlant des beaux travaux de Torricelli publiés en 1643 et de ceux de Paeval en 1648 on ne fasse pas mention de la grande découverte de J. Rey. Je regarde ce silence comme une des grandes injustices commises dans l'histoire de la science.

JEAN MAYOW, né en 1645, mort en 1679.

Les ouvrages de J. Mayow publiés en 1674, à Oxford, contiennent des découvertes admirables que je vais analyser succinctement et qui auraient dû amener plutôt la grande révolution scientifique qui a été opérée par Lavoisier : ce retard dans les progrès de la science doit être en grande partie attribué à la théorie du phlogistique qui, pendant longtemps, a donné sur les phénomènes chimiques de fausses interprétations.

On trouve les découvertes suivantes dans les écrits de Jean Mayow.

L'air atmosphérique paraît composé de deux gaz différents : Jean Mayow donne au plus actif de ces deux gaz le nom d'*esprit nitro-aérien*.

C'est cet esprit nitro-aérien qui fournit au nitre sa partie comburante, tandis que c'est la terre qui donne la partie fixe, c'est-à-dire la potasse.

C'est l'esprit nitro-aérien qui corrode les métaux et qui produit la rouille.

L'esprit nitro-aérien est nécessaire à la combustion : une flamme s'éteint sous une cloche, non pas par l'action de la *suie* comme le pensaient les alchimistes, mais par la privation de l'esprit nitro-aérien.

Dans une cloche où l'on fait le vide, il est impossible d'y brûler le charbon et le soufre, parce que l'esprit nitro-aérien manque.

C'est l'esprit nitro-aérien contenu dans le nitre qui fait brûler le charbon et qui transforme le soufre en acide sulfurique.

Pour démontrer que, dans la respiration, les animaux enlèvent à l'air *ses parties vitales*, Jean Mayow fait respirer des animaux sous des cloches placées sur l'eau et reconnaît que *l'eau monte*, dans la cloche qui contient l'animal, comme dans la combustion d'une bonge sous une cloche.

Jean Mayow dit que, dans la respiration, l'esprit nitro-aérien est absorbé par le sang et que c'est lui qui rend le sang veineux sang artériel.

Il fait dériver la chaleur animale du phénomène de la respiration.

Il dit enfin que c'est l'esprit aérien qui détermine les fermentations (Hœfer).

Les chimistes français qui sont fiers, à si juste titre, des admirables travaux de Lavoisier, doivent, par un sentiment de justice que tout le monde comprendra, s'appliquer à faire ressortir les belles découvertes de Jean Mayow.

JEAN BERNOULLI. — Ce grand mathématicien s'occupa de chimie; il démontra la présence de l'acide carbonique dans la craie, et décrivit un appareil qui permettait de recueillir l'acide carbonique que les acides dégageaient du carbonate de chaux; il étudia aussi les gaz qui se produisent au moment de la détonation de la poudre et expliqua ainsi son effet dynamique.

FRÉDÉRIC HOFFMANN, né en 1660, mort en 1743. — Célèbre médecin-chimiste; il s'occupa de l'action de l'acide arsénieux sur l'économie animale; on lui doit des travaux nombreux sur les eaux minérales; il distingua dans les analyses minérales, et surtout dans les eaux minérales, la chaux de la magnésie; il démontra l'identité de l'acide carbonique produit, soit dans la combustion du charbon, soit dans la décomposition du carbonate de chaux par les acides.

MOITREL D'ELEMENT. — C'est Hæfer qui, dans ses recherches historiques, a justement rappelé les mérites de cet homme modeste : Moitrel d'Element, en 1719, a fait connaître une série de méthodes et d'appareils qui permettaient de recueillir les gaz, de les transvaser et de les étudier.

Moitrel d'Element, qui est mort dans la misère, a doté la chimie de quelques-uns de ses appareils les plus utiles.

ETIENNE HALES, né en 1677, mort à Londres en 1761, est l'auteur de l'important ouvrage qui a pour titre : *La statique des végétaux*. Hales inventa un certain nombre d'appareils qui sont usités aujourd'hui dans les laboratoires de chimie; il eut surtout le mérite, comme le fait remarquer Hæfer, d'employer, le premier, des tubes de verre pour faire communiquer le récipient avec les ballons ou les cornues: avant lui, les expérimentateurs étaient obligés de faire rendre directement le col des appareils dans les récipients.

Hales étudia dans ses nouveaux appareils les gaz qui résultent de la distillation des matières organiques les plus diverses et des différentes réactions chimiques; il a pu recueillir ainsi l'hydrogène, l'hydrogène sulfuré, l'hydrogène carboné, l'acide carbonique, l'acide sulfureux; seulement, à cette époque, la véritable nature des gaz n'était pas encore connue, et Hales considérait les différents gaz comme de l'air atmosphérique modifié dans ses propriétés par des mélanges d'autres gaz.

On doit considérer Hales comme un des fondateurs de la physiologie végétale.

JOSEPH BLACK, né à Bordeaux en 1728, mort en 1799.

Il étudia la chimie à Glasgow et à Edimbourg, et obtint ensuite la chaire de chimie de Cullen. Black publia d'abord des travaux intéressants sur la distinction

de la chaux et de la magnésie déjà indiquée par Hoffmann, puis sur la décomposition du carbonate de magnésie par la chaleur; il fit connaître l'action de la chaux vive sur les carbonates alcalins.

Ses travaux les plus importants portent sur l'acide carbonique qu'il décrivit d'abord sous le nom d'*air fixe*, qui fut appelé ensuite par Bergmann *acide aérien* et finalement par Lavoisier *acide carbonique*; il étudia l'action de l'acide carbonique sur l'économie animale. Black démontra que le gaz qui se dégage pendant la fermentation, est bien de l'acide carbonique, comme Van Helmont l'avait annoncé.

Il put établir que les alcalis contiennent une certaine quantité d'air fixe que les acides dégagent facilement.

La réputation de Black est due à ses travaux sur les corps aériformes.

STAHL, né à Anspach en 1660, mort à Berlin en 1734.

Ce savant éminent était le collègue de F. Hoffmann à l'université de Halle, lorsqu'il fut nommé médecin du roi de Prusse.

Stahl est considéré généralement comme un homme d'un esprit supérieur, qui fut le créateur de la première théorie rendant compte des principaux phénomènes de la chimie.

Il y a peut-être quelque exagération dans l'admiration que certains savants professent pour Stahl et sa doctrine. Kant a été jusqu'à dire que la théorie de Stahl était, pour lui, de la même importance que la loi de Galilée sur la chute des corps.

La théorie du phlogistique, qui était séduisante par sa simplicité et qui a été admise par des hommes éminents comme Scheele et Priestley, a retardé cependant de bien des années, il faut le reconnaître, l'adoption des saines idées chimiques qui résultaient des observations de R. Boyle, de Jean Rey et de Jean Mayow; elle a donc été un obstacle véritable aux progrès de la chimie.

La théorie du phlogistique de Stahl peut se résumer en quelques mots.

Le phlogistique est la matière du feu.

Lorsque le phlogistique est en combinaison, il est à l'*état latent*: il n'est sensible alors ni à nos organes ni au thermomètre.

Quand l'air vient communiquer une *sorte d'ébranlement* aux substances dans lesquelles le phlogistique est à l'état latent, alors le phlogistique se dégage en produisant du feu.

Plus un corps est combustible, plus il contient de phlogistique; tels sont le charbon, le phosphore, le soufre, les corps gras, etc.

Ces principes étant une fois admis, Stahl expliquait de la manière suivante les phénomènes d'oxydation des métaux et de réduction des oxydes:

Un métal comme le plomb est, dans la théorie du phlogistique, un composé d'oxyde de plomb et de phlogistique.

Pourquoi le plomb se transforme-t-il en oxyde de plomb lorsqu'on le chauffe à l'air? Parce que l'air détermine une *vibration* qui fait dégager le phlogistique et qui met l'oxyde de plomb en liberté.

Comment peut-on faire revenir l'oxyde de plomb à l'état de plomb métallique ? En chauffant l'oxyde de plomb avec des corps riches en phlogistique tels que le charbon et l'hydrogène.

On voit que cette théorie ne tenait aucun compte des faits bien constatés cependant du temps de Stahl, c'est-à-dire de l'augmentation de poids qu'éprouvent les métaux lors de leur calcination au contact de l'air.

Dans la théorie du phlogistique un métal comme le plomb, pour se transformer en oxyde de plomb, perd quelque chose qui est le phlogistique, tandis que le plomb, pour se convertir en oxyde, éprouve dans son poids une augmentation notable.

C'est principalement sur cette observation que Lavoisier s'est basé pour renverser la théorie du phlogistique et proposer celle de la combustion basée sur la combinaison de l'oxygène avec les corps combustibles.

Le plus grand éloge que l'on puisse faire de la théorie de Stahl, c'est de rappeler que des hommes tels que Scheele et Priestley sont *morts phlogisticiens*.

Avant d'arriver à la grande époque de la chimie scientifique, c'est-à-dire à la fin du dix-huitième siècle, et de parler des découvertes de Priestley, de Scheele et de Lavoisier, j'ai à résumer encore les travaux de quelques chimistes distingués.

GEOFFROY AINÉ, né à Paris en 1672, mort en 1731 : il succéda en 1712 à Fagon, dans la chaire de chimie du Jardin du Roi ; sa réputation est due à la publication de sa *table des différents rapports observés en chimie entre différentes substances* ; on trouve énoncé dans cet ouvrage le principe suivant qui est d'une grande importance : *Toutes les fois que deux substances étant unies entre elles il en surrient une troisième qui a plus d'affinité avec l'une des deux, elle s'y unit en faisant lâcher prise à l'autre.*

GEOFFROY JEUNE, né à Paris en 1685, mort en 1752, disciple de Tournefort, s'est surtout occupé des applications de la chimie à la botanique. Il démontra que la base du sel marin, la soude, est une des parties constituantes du borax.

ROUELLE, né en 1703, mort à Paris en 1770, fut le maître de Lavoisier : expérimentateur très habile, esprit original aimant la contradiction. Il était démonstrateur du cours de chimie du Jardin du Roi, qui était professé par Bourdelin. Le démonstrateur aimait à contredire, par les expériences qu'il préparait et qu'il montrait aux auditeurs, les théories du professeur.

Par l'importance des expériences qu'il préparait et par l'originalité de ses démonstrations, Rouelle contribua beaucoup à répandre en France le goût de la chimie.

On lui doit un certain nombre de recherches intéressantes : c'est lui qui démontra avec quelle facilité les huiles essentielles s'enflamment sous l'influence de l'acide nitrique.

Dans ses recherches sur les sels, il les distingua le premier en sels *neutres*, *acides* et *basiques* ; il démontra que, dans ces composés, l'excès d'acide ou de base

était combiné et non mélangé au sel neutre : cette observation devait conduire aux proportions multiples.

BARON, né à Paris en 1715, mort en 1768, s'occupa des borates et particulièrement du borax, en démontrant que le *sel sédatif* (acide borique) qu'on retire par l'action des acides, est le même quel que soit le borate employé.

DUHAMEL DU MONCEAU, né à Paris en 1700, mort en 1785, affirma le premier que la base qui existe dans des végétaux marins (la soude), est différente de celle qu'on trouve dans les cendres des végétaux terrestres (la potasse).

Il employa avec habileté la garance pour établir le mode de développement de la substance osseuse. On lui doit aussi des observations intéressantes sur la préparation de l'éther.

MACQUER, né à Paris en 1718, mort en 1784; il fut professeur de chimie au Jardin du Roi; il dut sa célébrité à la publication de son *Dictionnaire de chimie*. Il s'occupa, un des premiers, de la constitution du bleu de Prusse; dans ses travaux sur la teinture il fit usage de la cochenille.

Macquer a constaté le premier la formation de l'eau pendant la combustion de l'hydrogène.

Il démontra que le diamant ne perd pas de poids lorsqu'on le calcine dans le vide, mais qu'il se dissipe lorsque la calcination se fait à l'air : ces expériences confirmées par Rouelle, Darcet et Cadet conduisirent Lavoisier à établir l'identité du carbone et du diamant. Macquer employa, peut-être le premier, les dissolutions de caoutchouc dans l'éther.

POTT, disciple de Stahl et F. Hoffmann, est né en 1692 et mort en 1777 à Berlin : il publia des travaux excellents sur le borax et fit la découverte de l'acide succinique qu'il a obtenu dans la distillation de l'ambre.

MARGRAFF, né à Berlin en 1709, mort en 1780.

On lui doit la grande découverte de l'extraction du sucre de betterave : ce résultat si important au point de vue chimique et industriel fut consigné, en 1745, dans un travail ayant pour titre : *Expériences chimiques faites dans le dessein de tirer un véritable sucre de diverses plantes qui croissent dans nos contrées, telles que la betterave, la carotte et le chervis*.

Margraff obtint d'abord le sucre de betterave au moyen de l'alcool : mais ce procédé coûteux ne lui ayant pas paru industriel, il l'a remplacé par l'extraction du sucre au moyen de l'eau, qui présente la plus grande analogie avec celui que les industriels emploient aujourd'hui.

La belle découverte de Margraff resta pendant longtemps oubliée ; la question fut reprise au moment du blocus continental (1).

(1) Mon père, François Fremy, ancien professeur de chimie à l'école de Saint-Cyr, est le premier qui ait obtenu industriellement en France le sucre de betterave : les expériences de culture de la betterave se firent à la porte de Versailles.

On doit à Margraff des travaux importants sur le phosphore et ses composés.

Il a le premier insisté sur la nécessité de réduire le minerai de zinc dans des vaisseaux fermés, en raison de l'oxydabilité du métal.

Il a établi la véritable composition de la pierre à plâtre en démontrant qu'elle était composée d'acide sulfurique et de chaux.

On lui doit des procédés analytiques qui permettent de distinguer nettement la potasse de la soude.

Il a étudié les propriétés des eaux dites *dures* ou *séléniteuses*, et il a expliqué pourquoi ces eaux sont impropres à la cuisson des légumes.

Il a employé le ferrocyanure de potassium pour constater la présence du fer dans les liqueurs.

Dans ses études sur les phosphures, il dit que le phosphore ne se combine ni à l'or ni à l'argent, et démontre que l'acide phosphorique que l'on obtient en oxydant le phosphore par l'acide nitrique, est le même que celui qui se forme dans l'oxydation du phosphore à l'air.

C'est Margraff qui a obtenu une substance ayant une odeur de musc, en chauffant l'huile essentielle de succin avec l'acide nitrique.

Il fit la découverte de l'acide formique sécrété par les fourmis, et distingua cet acide de l'acide acétique, au moyen de l'oxyde rouge de mercure qui est réduit par l'acide formique; il a caractérisé l'alumine et ses sels; il a trouvé l'arsenic dans l'étain du commerce.

Enfin, dans un mémoire publié en 1729, Margraff dit nettement qu'on peut déterminer la quantité d'argent contenue dans un liquide en le précipitant par une dissolution de sel marin: c'est le principe de l'essai de l'argent par voie humide.

On voit donc que Margraff fut à la fois un inventeur et un analyste habile. Margraff et Rouelle ont fait pressentir, dans leurs mémoires, les grandes découvertes auxquelles l'analyse immédiate des produits de l'organisation devait nécessairement conduire: c'est en effet cette analyse immédiate qui a été la base de la chimie organique.

BRANDT, chimiste suédois né en 1694, mort en 1768, s'occupa principalement de recherches sur l'arsenic et le cobalt.

CRONSTEDT, chimiste suédois né en 1722, est mort en 1765. C'est en analysant le minerai connu sous le nom de kupfernickel que Cronstedt fit la découverte d'un métal nouveau auquel il donne le nom de *nickel*, dont il fit connaître les propriétés caractéristiques; il démontra surtout qu'on ne devait pas confondre ce nouveau métal avec le cuivre qui peut, comme lui, donner un liquide bleu sous l'influence de l'ammoniaque.

FUGGOT communiqua, en 1740, à l'Académie de Stockholm le moyen de préserver le bois de la pourriture en le laissant macérer dans une dissolution d'alun et de sulfate de fer.

FUNCK, membre de l'Académie de Stockholm, démontra que la *blende*, rejetée

jusqu'alors comme une substance inutile, est un excellent minéral de zinc, lorsqu'on la grille et qu'on réduit ensuite le résidu par le charbon.

BERGMANN, né en Suède en 1735, mort en 1784.

De tous les chimistes suédois de cette époque, le plus remarquable est sans aucun doute Bergmann; il peut être considéré comme le prédécesseur immédiat de Priestley, de Scheele et de Lavoisier: on lui doit en chimie des découvertes de premier ordre. Il fut un savant presque universel; il a professé en effet les mathématiques, la métallurgie et la chimie.

Sa grande situation scientifique ne le rendait pas injuste ou indifférent pour les autres; il fut toujours l'admirateur de son élève Scheele, dont il fit connaître les grandes découvertes.

Un des plus beaux mémoires de Bergmann est celui qu'il a publié sur l'acide aérien (acide carbonique), dont il a donné les propriétés caractéristiques.

On lui doit des principes excellents d'analyse qualitative et quantitative.

Il a constamment employé le *chalumeau* dans ses analyses minérales.

Il a publié des recherches importantes sur la forme des cristaux, sur l'*affinité élective* et sur les *attractions électives*; on trouve dans ces ouvrages les premières tables d'affinité.

Il faut citer aussi les travaux nombreux de Bergmann sur la silice, sur la distinction de la chaux et de la magnésie.

Son *Mémoire sur les acides métalliques*, publié en 1781, contient la description des acides tungstique et molybdique, qu'il découvrait presque au même moment que Scheele.

Bergmann fut le premier à reproduire par la synthèse chimique une substance créée par l'organisme: il reconnut en effet l'identité de l'acide oxalique retiré de la végétation avec l'*acide du sucre*, que l'on obtient en traitant le sucre par l'acide nitrique.

Pour établir cette identité, Bergmann soumettait l'acide oxalique à la distillation; il obtenait ainsi de l'acide aérien (acide carbonique), qu'il séparait par de l'eau de chaux, et en outre un gaz brûlant avec une flamme bleue qui était l'oxyde de carbone.

On doit aussi à Bergmann un travail important sur l'indigo.

Bergmann émit, sur la composition de l'air, une opinion qui a été confirmée par Lavoisier et Scheele. L'air commun, dit-il, est un mélange de *trois fluides élastiques*, savoir: de l'*acide aérien*, mais en si petite quantité qu'il n'altère pas sensiblement la teinture de tournesol; d'un air qui ne peut servir ni à la combustion, ni à la respiration des animaux, que nous appellerons *air vicié*, jusqu'à ce que nous connaissions mieux sa nature; enfin, d'un air absolument nécessaire au feu et à la vie animale, qui fait à peu près le quart de l'air commun et qu'il regarde comme l'*air pur* (Hæfer).

J'ajouterai enfin que, dans ses recherches, Bergmann fit un usage constant de la balance.

SCHEELE, né en 1742, mort en 1786.

Scheele est né à Stralsund, ville aujourd'hui prussienne, qui appartenait autrefois à la Suède : il acheta une petite pharmacie à Kœping (Kjöping) ; c'est là qu'il fit tous ses admirables travaux, avec quelques appareils comme il en existait à cette époque dans la plus modeste des pharmacies.

Scheele mourut à quarante-quatre ans ; on se demande comment il put, dans une vie aussi courte, et ayant à consacrer du temps à sa pharmacie, faire toutes les découvertes que je vais résumer.

On peut dire que Scheele a possédé le génie réel du chimiste ; il avait une sûreté de vue et une perspicacité qui lui donnent une place à part dans l'histoire de la science.

Les découvertes de Scheele ont porté également sur la chimie générale, sur la chimie analytique, sur la chimie minérale et sur la chimie organique.

On doit à Scheele la découverte de l'oxygène, qu'il fit en même temps que Priestley et par la même méthode, en chauffant le peroxyde de mercure : il appelait ce gaz *l'air du feu*. Scheele obtint aussi l'oxygène, par une autre méthode, en soumettant à l'action de la chaleur un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique.

Ces expériences sont décrites dans le livre que Scheele publia en 1777, *sur l'air et le feu*. Scheele détermina la composition de l'air atmosphérique par une méthode qui lui est propre, sans avoir eu connaissance des expériences de Lavoisier sur le même sujet.

L'appareil qu'il a employé pour faire l'analyse de l'air, est décrit dans le traité *sur l'air et le feu*. Il se compose d'une éprouvette graduée placée sur une cuve à eau, et contenant un volume d'air connu.

Dans l'intérieur de l'éprouvette, Scheele avait placé, sur un support, une petite capsule, contenant un mélange de soufre et de fer humide, destiné à absorber l'oxygène.

A mesure que l'oxygène était absorbé, l'eau s'élevait dans l'intérieur de l'éprouvette graduée pour combler le vide, et l'élévation représentait la quantité d'oxygène qui avait été absorbée par le mélange de soufre et de fer.

Ce mode d'analyse, exécuté le 1<sup>er</sup> janvier 1778 et répété sans interruption jusqu'au 31 décembre de la même année, démontra à Scheele que la quantité d'oxygène contenue dans l'air est à peu près invariable, et que cette quantité d'oxygène est environ de 25 pour 100 d'air.

Dans ce travail sur l'analyse de l'air, Scheele dit nettement que l'air n'est pas une combinaison, mais un mélange des deux gaz.

L'un est l'air vicié ou corrompu, c'est l'azote ; l'autre est l'air pur ou air du feu : c'est cet air du feu qui détermine la combustion et entretient la respiration.

Si Scheele, dans son expérience, a trouvé plus d'oxygène qu'il n'en existe réellement, c'est que, dans l'oxydation d'un mélange de fer et de soufre humide, une petite partie de l'azote se combine à l'oxygène pour former de l'acide nitrique, qui augmente l'absorption.



Scheele constata le premier la présence de l'air tenu en dissolution dans l'eau, en démontrant que cet air entretient la respiration des poissons.

Pour prouver la présence de l'oxygène en dissolution dans l'eau, il introduit dans le liquide du protoxyde de fer précipité, qui, en absorbant l'oxygène, devient d'abord de l'oxyde magnétique, puis du peroxyde de fer.

On doit à Scheele des observations intéressantes sur la décomposition du chlorure d'argent par la lumière : déposant, par double décomposition, du chlorure d'argent sur une feuille de papier, il reconnut que le chlorure d'argent se décompose plus rapidement sous l'influence des rayons violets que par les autres parties du spectre.

Scheele fit connaître la nature véritable de la mine de plomb (plombagine) et démontra que ce corps a pour base le carbone.

Avant Scheele, le wolfram avait été pris pour une mine d'étain et de fer, et le minéral de molybdène avait été confondu avec la plombagine : c'est Scheele qui établit la véritable nature de ces minerais et qui, dans ce travail, fit la découverte de l'acide tungstique et de l'acide molybdique. On doit aussi à Scheele la découverte de l'acide arsénique.

Le bleu de Prusse fut trouvé par un Prussien nommé Diesbach ; mais sa composition resta pendant longtemps inconnue.

C'est Scheele qui décrivit les propriétés du bleu de Prusse et qui s'en servit pour préparer un acide qu'il nomma acide prussique.

Il était réservé à Gay-Lussac de déterminer, dans son admirable travail sur le cyanogène, la véritable constitution de l'acide prussique et de démontrer que ce corps était un hydracide, qu'il fallait placer à côté de l'acide chlorhydrique.

Le vert de Scheele, découvert par le célèbre chimiste suédois, est de l'arsenite de cuivre.

On doit aussi à Scheele la découverte du caméléon minéral (manganate de potasse) qui se produit dans la réaction du peroxyde de manganèse sur la potasse : Mitscherlich, dans un de ses plus beaux mémoires, devait ensuite établir la composition de ce sel.

C'est aussi à Scheele qu'est due la découverte de l'acide fluorhydrique ; il obtint cet acide en traitant le fluorure de calcium par l'acide sulfurique concentré ; il étudia l'action de cet acide sur le verre et démontra que la destruction du verre, sous cette influence, est due à la combinaison de la silice avec l'acide fluorhydrique.

Dans son célèbre mémoire sur la magnésie noire (peroxyde de manganèse), Scheele fit la découverte de quatre corps simples : l'oxygène, le chlore, le baryum et le manganèse !

La découverte du chlore, faite en 1774 par Scheele, est la plus importante de toutes celles qui sont dues à cet éminent chimiste ; elle a exercé une influence considérable sur les progrès de la science.

Scheele obtint le chlore par la réaction de l'acide chlorhydrique sur le peroxyde de manganèse.

D'après les idées du temps, Scheele nomma le nouveau gaz *acide muriatique déphlogistiqué* ; on l'appela ensuite *acide muriatique oxygéné* ; les études du chlore se faisant sur du gaz humide, on considéra longtemps le chlore comme

une combinaison d'acide chlorhydrique et d'oxygène : H. Davy, Gay-Lussac et Thenard démontrèrent que le chlore était un corps simple.

Les découvertes de Scheele en chimie organique présentent aussi la plus grande importance.

Scheele obtint artificiellement l'acide formique en distillant un mélange d'acide sulfurique, de sucre et de peroxyde de manganèse : ce fut là un exemple remarquable de synthèse organique.

Bergmann avait obtenu artificiellement de l'acide oxalique en traitant le sucre par l'acide nitrique ; Scheele démontra, de son côté, l'identité de cet acide avec celui que l'on retire de l'oseille.

On doit à Scheele la découverte de plusieurs acides organiques, tels que les acides citrique, malique, lactique et gallique.

C'est lui qui fit connaître la méthode générale qui permet de retirer les acides des végétaux et qui consiste à engager des acides en combinaison soit avec la chaux, soit avec l'oxyde de plomb : ces sels traités par l'acide sulfurique donnent les acides à l'état de liberté ; il a conseillé également, dans ce but, la décomposition des sels de plomb par l'hydrogène sulfuré, ou la décomposition des sels de chaux par l'acide oxalique.

Scheele fit la découverte de l'acide lactique dans le lait aigri, et celle de l'acide gallique, en étudiant les produits de la fermentation de la noix de galle.

Enfin c'est à Scheele qu'est due la découverte de la glycérine (principe doux des huiles) : il obtint ce corps en étudiant la saponification des huiles par l'oxyde de plomb.

On peut donc considérer Scheele comme le plus éminent des chimistes expérimentateurs : c'est lui qui a le plus contribué à donner à la chimie son caractère analytique et expérimental.

PRIESTLEY, né à Fieldherd en 1733, mort en Amérique en 1804.

Priestley est un des esprits les plus distingués et aussi les plus originaux que présente l'histoire des sciences : sa vie fut consacrée à ses admirables recherches de chimie et de physique, et aussi à des controverses théologiques des plus vives ; professant hautement les idées libérales, il se fit décerner le titre de citoyen français et de membre de la Convention nationale ; cette distinction l'exposa en Angleterre à des tracasseries de toute nature ; il s'expatria en 1794, l'année même de la mort de Lavoisier, et alla mourir en Amérique dans une ferme isolée près des sources du Susquehamah.

On doit considérer Priestley comme le fondateur véritable de la *chimie pneumatique*, c'est-à-dire de la chimie des gaz.

En employant, pour la première fois, la *cuve à mercure*, qui a rendu depuis de si grands services à la chimie, il trouva ainsi le moyen de recueillir et d'étudier les gaz solubles dans l'eau, qu'on ne connaissait pas avant lui.

On lui doit la découverte de neuf gaz ; en ajoutant aux gaz que Priestley ne connaissait pas, l'hydrogène sulfuré, l'hydrogène bicarboné, l'hydrogène phosphoré, on a la liste à peu près complète des gaz les plus importants.

Lorsque Priestley publia son important travail sur les différentes espèces d'air, en 1772, on ne connaissait que deux gaz : l'acide carbonique que l'on appelait *air fixe*, et l'hydrogène que l'on nommait *air inflammable*.

On doit à Priestley les découvertes suivantes :

L'oxygène avait été évidemment entrevu, avant Priestley, par différents chimistes et principalement par J. Mayow, qui le nommait esprit *nitro-aérien*.

Bayen, dans les premiers mois de 1774, avait obtenu l'oxygène en chauffant l'oxyde de mercure, et avait reconnu que le poids du gaz et celui du mercure représentaient le poids de l'oxyde décomposé.

Mais le gaz oxygène n'avait pas été *caractérisé* par son action sur les combustibles et sur les êtres vivants ; cette grande découverte revient entièrement à Priestley et ne doit pas lui être contestée.

En 1771, Priestley décomposa d'abord le minium par des étincelles électriques et obtint ainsi de l'oxygène pur ; mais à cette époque il ne tira pas encore parti de cette belle découverte, et confondit l'oxygène avec l'acide carbonique.

A la même époque, chauffant le nitre dans un canon de fusil, il obtint un gaz qui contenait de l'oxygène, mais qui n'était pas pur.

Ce ne fut qu'en 1774 que Priestley décrivit les propriétés de l'oxygène et qu'il l'obtint à l'état de pureté, en décomposant l'oxyde de mercure au moyen d'une forte lentille.

Il ne faut pas oublier que Scheele découvrait l'oxygène en même temps que Priestley ; mais comme les deux chimistes étaient aveuglés à cette époque par la théorie du phlogistique, ils ne purent saisir immédiatement toute l'importance de la découverte de l'oxygène et préciser le rôle que jouait l'oxygène dans les phénomènes naturels et dans la combustion.

Il était donné au génie de Lavoisier de renverser la théorie du phlogistique, et de faire ressortir toutes les conséquences de la découverte de l'oxygène.

Le voisinage d'une brasserie permit à Priestley de faire une étude approfondie de l'air fixe (acide carbonique). Dans ce travail publié en 1771, c'est-à-dire à une époque où la constitution de l'acide carbonique n'était pas établie et où l'oxygène n'était pas découvert, Priestley fit connaître déjà la décomposition de l'acide carbonique par les plantes.

En démontrant que les végétaux purifient l'air vicié par la combustion et par la respiration des animaux, Priestley a certainement découvert une des plus belles harmonies de la nature.

Priestley obtint en 1772 l'*air nitreux*, appelé aujourd'hui *bioxyde d'azote*, en décomposant l'acide nitrique par le cuivre ; il constata que ce gaz est irrespirable et qu'il a la propriété de devenir rutilant au contact de l'air.

En 1772 il fit la découverte de l'azote en faisant brûler, au moyen d'une lentille, du charbon dans une cloche placée sur une cuve à eau. Cette belle expérience aurait dû mettre Priestley sur la voie de la composition de l'air établie plus tard par Lavoisier ; mais c'est encore la théorie du phlogistique qui empêchait Priestley de comprendre toute l'importance de sa découverte.

Priestley obtint le *protoxyde d'azote* en mettant le bioxyde d'azote au contact de la limaille de fer humide ; seulement il confondit le nouveau gaz qu'il venait de découvrir, avec l'oxygène.

Les alchimistes connaissaient l'*esprit de sel*, qui est l'acide chlorhydrique ; mais ils ne l'avaient obtenu qu'à l'état de dissolution dans l'eau ; ce fut Priestley qui, le premier, obtint le gaz chlorhydrique ; il put le recueillir sur la cuve à mercure, faire connaître ses principales propriétés et son absorption par le charbon.

L'ammoniaque était également connue avant Priestley, mais le gaz ammoniac a été, pour la première fois, isolé par le chimiste anglais, et recueilli sur la cuve à mercure.

Il en fut de même pour l'acide sulfureux qui était connu avant Priestley, mais qui a été obtenu par lui, pour la première fois à l'état gazeux, en faisant usage de la cuve à mercure.

Priestley fit la découverte de l'hydrogène bicarboné en examinant les produits gazeux de la distillation du bois ; mais il confondit ce gaz avec l'air inflammable (l'hydrogène).

Dans le même travail il fit connaître l'oxyde de carbone caractérisé par sa flamme bleue ; seulement il ne put le distinguer nettement des autres gaz inflammables.

J'arrive actuellement à la plus grande découverte de Priestley, c'est-à-dire à l'amélioration par les végétaux de l'air vicié par la respiration des animaux et par la combustion.

Cette amélioration par les végétaux fut trouvée par Priestley le 17 août 1771.

*Opérant sur une menthe, il reconnut que cette plante avait la propriété d'améliorer l'air qui avait été vicié par la combustion d'une bougie.*

En 1772, il vit que plusieurs autres plantes agissaient comme la menthe et que même un végétal devenait plus vigoureux dans un air qui est incapable d'entretenir la respiration que dans l'air ordinaire.

La grande découverte était faite !

En 1773, la Société royale de Londres décerna à Priestley sa plus belle récompense, c'est-à-dire la médaille de Copley.

Le président Prengle prononça à cette occasion les belles paroles que je reproduis ici :

« Vos découvertes nous démontrent clairement qu'une plante ne croît pas en vain ; mais que chaque individu dans le règne végétal, depuis le chêne des forêts jusqu'à l'herbe des champs, est utile au genre humain, que les plantes mêmes qui semblent n'être douées d'aucune vertu particulière contribuent à entretenir notre atmosphère dans le degré de pureté nécessaire pour la vie des animaux ; les plantes vénéneuses elles-mêmes concourent à ce bienfait avec celles qui se distinguent par leurs bonnes qualités.

» Enfin l'herbe et les forêts des pays les plus éloignés et inhabités contribuent à notre conservation, aussi bien que nous contribuons à la leur. Lors donc que les exhalaisons de nos corps deviennent nuisibles à nous-mêmes sont transportées par les vents vers ces contrées éloignées pour nous en débarrasser et servir à la nourriture de leurs végétaux, lorsque nous voyons les vents devenir des ouragans impétueux, ne soyons pas assez inconsidérés pour croire qu'un hasard aveugle les fait naître ni que l'Auteur de la nature les excite dans leur courroux ; mais reconnaissons dans ces désordres apparents la sagesse et la volonté du Créateur, qui permit les violentes agitations de ces deux éléments pour ense-

velir dans les abîmes des mers les exhalaisons putrides et pestilentielles de nos corps, que les plantes qui végètent sur la terre n'étaient pas en état d'absorber entièrement. »

Priestley avait constaté déjà depuis trois ans que la végétation d'une menthe améliorait l'air vicié, lorsqu'il fit la découverte de l'oxygène; et ce n'est qu'en 1775 que Priestley caractérisa nettement l'oxygène en disant que ce gaz, à volume égal, entretient plus longtemps la vie des animaux que l'air ordinaire.

La découverte faite par Priestley de l'amélioration par les plantes de l'air vicié, présente une particularité remarquable que je vais rappeler, parce qu'elle montre toute la différence qui existe entre le génie de Priestley et celui de Lavoisier.

Priestley avait le génie de l'observation, mais non celui de la généralisation; il hésitait souvent dans les déductions à tirer de ses expériences, il n'y croyait pas fermement; il les attribuait au hasard: on pouvait croire qu'il faisait plutôt ses expériences *par curiosité* que dans le désir de poser les bases de la science.

Lavoisier au contraire va droit au but, il ne se laisse pas détourner des phénomènes principaux par des réactions accessoires et accidentelles: c'est ce mérite que nous constaterons également dans les découvertes de Gay-Lussac; toutes les expériences nouvelles que Lavoisier institue, sont destinées à contrôler les premières et à confirmer ses théories, dans lesquelles il a une foi entière.

En 1778, Priestley apprend que Scheele n'est pas parvenu à améliorer, par les végétaux, l'air vicié par la combustion et la respiration: il reprend ses premières expériences qui ne lui paraissent pas confirmer ses premières vues, et il n'hésite pas alors à exprimer lui-même des doutes sur ses anciennes conclusions. Et cependant Priestley ne s'était pas trompé; sa grande découverte est restée acquise à la science: seulement toutes les conditions à remplir pour observer le phénomène décrit par Priestley n'avaient pas été appréciées. Cette circonstance explique les résultats négatifs observés par Scheele et en second lieu par Priestley lui-même.

L'amélioration par les végétaux de l'air vicié dépend en effet des circonstances qui ont été déterminées par les observateurs éminents dont je vais actuellement résumer les travaux.

#### INGEN-HOUSZ, SENNEBIER et THÉODORE DE SAUSSURE.

Ce fut en 1779 qu'un savant médecin hollandais, nommé INGEN-HOUSZ, né à Breda en 1730, expliqua les incertitudes que présentaient les observations de Priestley.

Les travaux si remarquables d'Ingen-Housz sont consignés dans son ouvrage qui a pour titre: *Expériences sur les végétaux, spécialement sur la propriété qu'ils possèdent à un haut degré, soit d'améliorer l'air quand ils sont au soleil, soit de le corrompre à l'ombre ou pendant la nuit.*

L'ouvrage d'Ingen-Housz a pour but d'établir les faits suivants:

*L'air qui se dégage des feuilles plongées dans l'eau, provient de l'intérieur de la plante et il est émis en vertu d'un acte vital.*

Ingen-Housz fit ensuite une foule d'observations sur les feuilles desséchées et sur les feuilles vivantes ; il reconnut que les dernières seules améliorent l'air.

Il vit de plus que des branches détachées agissent comme celles qui tiennent à l'arbre : les feuilles adultes améliorent l'air avec plus d'énergie que les feuilles récemment développées. En sa qualité de médecin, il insiste beaucoup sur l'influence des végétaux qui rendent l'air plus salubre, et sur la qualité de l'air que l'on respire sur les bords de la mer, qu'il considère comme plus salubre que l'air des continents.

Il reconnaît que les feuilles des arbres vénéneux agissent comme les autres feuilles et améliorent l'air vicié. S'appuyant, dans son ouvrage, sur des expériences eudiométriques, il reconnaît que l'air dégagé par les feuilles diffère de l'air commun par l'intensité avec laquelle il fait brûler les corps combustibles.

Mais la grande découverte d'Ingen-Housz est celle qui établit que *l'oxygène ne se dégage des feuilles des végétaux que lorsque celles-ci reçoivent l'influence solaire*.

C'est cette découverte capitale qui explique les résultats contradictoires constatés par Priestley et Scheele.

Ingen-Housz a démontré, en outre, que les racines des plantes dégagent de l'acide carbonique nuit et jour, et que les fleurs agissent encore avec plus de rapidité que les racines : elles vicient l'air tant au soleil que dans l'obscurité ; c'est peut-être là, dit-il, une des causes du danger que présentent les fleurs laissées pendant la nuit dans une chambre à coucher.

Ingen-Housz constata également que cette substance verte organisée, qui se produit si facilement dans l'eau corrompue et qui paraît être une algue dont les cellules contiennent des insectes verts, décompose l'acide carbonique avec énergie, sous l'influence du soleil et dégage de l'oxygène.

On connaissait donc déjà, grâce aux découvertes de Priestley et d'Ingen-Housz, l'amélioration par les végétaux de l'air vicié, et l'influence de la lumière solaire dans cette décomposition ; il restait à rechercher quelle était l'origine de l'oxygène dégagé par les végétaux : cette découverte importante est due à Sennebier.

En 1782, SENNEBIER, ministre protestant à Genève, émit pour la première fois l'idée que l'oxygène dégagé par les végétaux provenait de la décomposition de l'acide carbonique.

Mais à cette époque, Sennebier était encore sous l'influence de la théorie du phlogistique, et la décomposition de l'acide carbonique dont on ne connaissait pas la nature, ne pouvait pas être nettement expliquée par Sennebier.

La théorie de Lavoisier devait seule rendre compte de ce grand phénomène naturel.

Ce n'est donc qu'en 1791, lorsque Lavoisier eut exposé sa théorie nouvelle, que Sennebier put dire que, dans le phénomène découvert par Priestley, l'acide carbonique est décomposé, sous l'influence solaire, par les parties vertes des plantes, que le carbone est assimilé par les végétaux et que l'oxygène est rejeté dans l'air :

L'explication complète du grand phénomène naturel découvert par Priestley a donc été une des conséquences des travaux de Lavoisier.

On doit aussi à Sennebier de nombreux mémoires de chimie appliquée à la végétation.

Il a reconnu que l'air est indispensable à la germination des graines, et il a déterminé l'influence de la lumière sur la production de la matière verte et sur la coloration des fleurs.

En résumé, on voit que les belles découvertes de Priestley, d'Ingen-Housz et de Sennebier démontrent la solidarité qui existe entre les végétaux et les animaux.

Les végétaux sont destinés non seulement à nourrir les animaux, mais aussi à purifier l'air qui les fait respirer.

Les végétaux vivent principalement d'air; ils en organisent les éléments qu'ils solidifient dans leurs tissus en décomposant l'acide carbonique.

Les animaux absorbent, dans leur respiration, l'oxygène qui se transforme ensuite en acide carbonique que les végétaux décomposent.

Lorsque les phénomènes de la nutrition et du développement organique sont opérés, les substances produites par l'organisme se décomposent sous l'influence des ferments; elles rendent à l'air atmosphérique et à la terre leurs éléments, qui concourent ainsi indéfiniment à la production des corps organisés.

THÉODORE DE SAUSSURE, dans ses recherches chimiques sur la végétation, publiées en 1804, continua et compléta les beaux travaux de Priestley, d'Ingen-Housz et de Sennebier: il est bien à regretter que cette partie si importante de la chimie, qui avait été si glorieusement inaugurée par les savants que je viens de citer, ait été en quelque sorte laissée pendant longtemps dans l'abandon.

Théodore de Saussure, analyste habile et ingénieux dans la disposition de ses appareils, donna une grande précision à l'étude des gaz que les végétaux dégagent: il remplaça, dans l'analyse des gaz, le bioxyde d'azote employé jusqu'alors par les sulfures alcalins ou par le phosphore.

Il démontra que, dans la germination, il se produit de l'acide carbonique, que le développement de la graine n'est possible qu'avec le concours de l'oxygène et que, dans ce phénomène, l'oxygène absorbé produit son volume d'acide carbonique.

De Saussure détermina par expérience dans quelle proportion l'acide carbonique doit être mêlé à l'air pour que la végétation soit possible.

En étudiant les gaz dégagés par les plantes, Théodore de Saussure reconnut que la plante absorbe une certaine quantité de l'oxygène résultant de la décomposition de l'acide carbonique et qu'en même temps elle dégage souvent de l'azote.

Examinant l'action de l'oxygène sur les végétaux, il constata l'utilité de l'oxygène qui agit sur toutes les parties de la plante, sur les feuilles, les tiges et les racines; dans ce cas l'oxygène est absorbé, se change en acide carbonique; ce qui est en quelque sorte le caractère de la vie des organes: l'acide carbonique ainsi produit et résultant en quelque sorte d'une combustion lente, se décompose ensuite au soleil, sous l'influence de la partie verte des végétaux.

Théodore de Saussure disposa un grand nombre d'appareils ingénieux qui lui ont permis d'étudier l'action des différents gaz sur toutes les parties des végétaux.

LAVOISIER, né à Paris le 20 août 1743, mort le 18 mai 1794.

J'arrive à l'époque de la grande révolution scientifique opérée dans les sciences physico-chimiques par Lavoisier.

Je ne voudrais pas insister ici sur des faits connus de tout le monde et répéter ce qui a été dit, avec tant d'éloquence et d'autorité, sur les travaux admirables du grand chimiste français.

Pendant il m'est impossible de ne pas analyser les principales découvertes de Lavoisier, et de ne pas faire ressortir l'influence qu'elles ont exercée sur les progrès de la science.

Ce que je veux démontrer surtout, c'est que l'œuvre de Lavoisier *est restée entière*, qu'elle n'a pas été ébranlée par les découvertes modernes, et que nous sommes tous les disciples de Lavoisier, lors même que nous ne voulons pas en convenir.

Quant à la chimie moderne dont on parle souvent, il ne faut pas croire qu'elle résulte des découvertes récentes; je n'en connais qu'une, c'est celle qui a été fondée par Lavoisier, c'est celle qui a renversé la théorie allemande du phlogistique.

Les premiers travaux de Priestley et de Scheele datent de 1770: telle est aussi la date du premier mémoire de Lavoisier qui a pour titre: *Sur la nature de l'eau et sur les expériences dans lesquelles on a prétendu prouver la possibilité de son changement en terre.*

Le titre de ce mémoire est curieux, puisqu'il démontre l'ignorance chimique de cette époque et les efforts que Lavoisier a dû faire pour renverser les idées fausses qui avaient cours dans la science.

Dans ce premier travail, Lavoisier donne déjà la preuve de cette précision et de cette rigueur qui caractérisent tous ses travaux.

Il fait un usage judicieux de la balance et pose cette grande devise qui est la base de la chimie scientifique :

*Dans une réaction chimique, dit-il, rien ne se perd, rien ne se crée : les réactions chimiques sont dues à des déplacements de matière ; les produits formés doivent représenter les poids des produits employés.*

Toute la chimie se trouve comprise dans ce principe dû à Lavoisier.

On a dit avec raison que, dans ce premier mémoire, Lavoisier avait fait preuve déjà de cette patience dans l'expérimentation qui est la qualité essentielle du chimiste.

Le vase dont s'était servi Lavoisier est cette espèce d'alambic que l'on désignait autrefois sous le nom de *pélican*, et dont la partie supérieure communiquait avec le ventre.

Lavoisier, poursuivant son expérience pendant cent un jours, reconnut que la transformation d'eau en terre, admise à cette époque, est une véritable illusion et que l'eau soumise à l'expérience ne change pas de poids; les faibles variations de poids ainsi que le trouble terreux que l'eau produit, sont dus à des causes accidentelles.



A cette époque, Scheele traitait la même question que Lavoisier et arrivait au même résultat : il démontrait, en outre, que la présence de la silice qui est en suspension dans l'eau, et celle de l'alcali que l'on retrouve en dissolution dans le liquide, sont dues aux éléments du verre qui est décomposé par l'eau, à la suite d'une longue ébullition.

La date de la grande découverte de Lavoisier relative à la théorie de la combustion est le 1<sup>er</sup> novembre 1772 : il est à remarquer que cette découverte a précédé celle de l'oxygène.

Voici dans quels termes Lavoisier fait connaître cette découverte, qu'il consigna à l'Académie dans un pli cacheté :

« Le soufre et le phosphore en brûlant augmentent de poids : cette augmentation est due à la fixation de l'air ; il en est de même pour les métaux calcinés à l'air, et ce qui le prouve, c'est qu'en calcinant une chaux métallique, telle que la litharge avec du charbon, on voit reparaître l'air qui s'était fixé par la calcination : on peut recueillir ainsi un gaz dont le volume est au moins mille fois plus grand que celui de la litharge employée. »

Cette découverte, dit Lavoisier, est une des plus intéressantes qu'on ait faite depuis Stahl.

Le jugement que Lavoisier portait sur son expérience a été confirmé par la postérité : car toute la théorie de la combustion se trouve dans cette découverte de Lavoisier.

Mais il faut tenir compte de l'ignorance scientifique du temps et se rappeler qu'à l'époque où Lavoisier faisait son expérience, la composition de l'air et celle de l'acide carbonique étaient inconnues : Lavoisier, par le privilège de son génie raisonnait juste en présence de faits non expliqués.

En chauffant de l'oxyde de plomb avec du charbon, ce n'est pas l'air absorbé par le métal qui se dégage, mais bien de l'acide carbonique.

A cette époque Lavoisier n'avait pas encore démontré que le charbon pur chauffé dans un volume d'oxygène produit le même volume d'acide carbonique.

C'était donc Lavoisier lui-même qui devait se charger de rectifier l'explication qu'il venait de donner ; mais je le répète, en 1772, Lavoisier avait trouvé la théorie véritable de la combustion qui est la base de la chimie.

En 1774, Lavoisier lut à l'Académie des sciences son beau mémoire ayant pour titre : *Sur la calcination de l'étain dans les vaisseaux fermés et sur la cause de l'augmentation de poids qu'acquiert ce métal pendant cette opération.*

L'augmentation de poids des métaux calcinés à l'air était connu avant Lavoisier ; la cause avait même été nettement signalée par Jean Rey, mais le fait avait été sans doute oublié : car d'après l'autorité de Robert Boyle, un grand nombre de chimistes admettaient encore que *la matière de la flamme et du feu* pénétrait à travers la substance du verre, qu'elle se combinait aux métaux et augmentait leur poids en les transformant en chaux.

Lavoisier renversa l'explication de Robert Boyle en calcinant de l'étain dans un vaisseau fermé, en démontrant qu'après l'expérience le poids de l'appareil n'avait pas changé et qu'il s'était produit un vide dans l'intérieur de l'appareil ; il termine son mémoire par cette remarquable conclusion : *Une portion de l'air*

*est susceptible de se combiner avec les substances métalliques, tandis qu'une autre portion de ce même air se refuse constamment à cette combinaison: je suppose donc que l'air n'est pas un être simple et que ce qui reste après la calcination des métaux dans l'air est une espèce de mofette incapable d'entretenir la respiration des animaux et de déterminer l'inflammation des corps.*

A partir de cette déclaration de Lavoisier, la grande révolution chimique était opérée, la véritable constitution de l'air était trouvée, et l'on pouvait interpréter l'action de l'air sur les différents corps.

Mais Lavoisier ne pouvait en rester là, en présence des incrédules et des partisans de la théorie physiologique qui traitaient de corps imaginaires la mofette irrespirable et la portion de l'air qui se combine aux métaux.

C'est alors que, pour porter la conviction dans l'esprit de tous les savants et pour arriver à sa grande démonstration, Lavoisier imagina l'appareil admirable qui porte son nom, que tous nos laboratoires conservent comme un monument de son génie et qui lui a permis de faire l'analyse et la synthèse de l'air.

Priestley avait, en 1774, fait la découverte de l'oxygène en décomposant l'oxyde de mercure par la chaleur.

Eck de Sulzbach, chauffant du mercure à l'air, avait démontré que ce métal jouit de la singulière propriété d'abandonner, dans la seconde période de la calcination, la portion d'air qu'il avait absorbée dans la première.

Lavoisier s'assimile ces découvertes et les applique à la disposition d'un appareil qui doit mettre en évidence la composition de l'air.

Cet appareil, que tous les chimistes connaissent et qui est décrit dans tous les ouvrages, permet d'absorber, au moyen du mercure, l'oxygène contenu dans un volume connu d'air atmosphérique. L'absorption fait connaître la proportion d'oxygène, le résidu gazeux donne la quantité d'azote: tel est le principe de l'analyse de l'air; prenant ensuite l'oxyde de mercure qui s'est formé dans l'expérience précédente et le calcinant, on dégage l'oxygène; ce gaz mêlé à l'azote qui restait dans l'appareil reproduit l'air atmosphérique primitif avec toutes ses propriétés; la composition de l'air est donc établie par l'analyse et par la synthèse.

Je me garderai de donner ici au grand chimiste français plus qu'il n'en a réclamé lui-même; je ne chercherai pas à démontrer que dans sa célèbre expérience, non seulement Lavoisier a mis en évidence la constitution de l'air atmosphérique, mais qu'il a découvert encore l'oxygène et l'azote.

Lavoisier a dit lui-même dans son mémoire sur les fluides aériformes: « Les expériences dont je vais parler appartiennent presque toutes à Priestley, je n'ai d'autre mérite que d'en avoir tiré les conséquences. »

Le grand mérite de Lavoisier est en effet de tirer les conséquences des faits qu'il découvre ou de ceux qui ont été trouvés par d'autres, et qui souvent sont restés stériles entre leurs mains.

Nous arrivons du reste au moment le plus remarquable de la vie de Lavoisier; c'est celui où le grand chimiste va tirer ces conséquences admirables qui vont devenir les fondements de la chimie scientifique.

Pour se faire une idée exacte de la grande révolution faite en chimie par Lavoisier, il faut se rappeler qu'avant lui les rapports entre les corps simples et les corps composés étaient inconnus.

D'après les théories admises avant Lavoisier on assimilait les gaz à l'air, les corps solides à la terre, les liquides à l'eau.

Aussi Priestley donnait-il aux gaz qu'il découvrait les noms d'air fixe, d'air inflammable, d'air nitreux, d'air déphlogistiqué; tous ces gaz n'étaient pour lui que de l'air modifié différemment par le phlogistique.

La chaux, la silice, l'argile, l'oxyde de plomb, l'oxyde de fer étaient appelés des *terres*, parce qu'on les considérait comme des modifications de la terre.

Lorsque Lavoisier est venu déclarer que le phlogistique est une chose imaginaire qui est sans influence sur les propriétés des corps, il renversait donc toutes les idées admises, et opérait une révolution complète dans les principes chimiques.

Ses études sur la combustion du phosphore, du soufre, du carbone dans l'oxygène, démontrent la véritable constitution des acides et prouvent que ces combustions sont des combinaisons des combustibles avec le gaz comburant qu'il nomme oxygène, puis oxygène, parce qu'il a la propriété de former des acides.

Le travail dans lequel Lavoisier, étudiant la combustion du carbone dans l'oxygène, fixe la composition de l'acide carbonique est un modèle de sagacité et d'exactitude.

Il en est de même du mémoire où il démontre l'identité du diamant et du carbone.

En collaboration avec le célèbre géomètre Laplace, il explique la dissolution des métaux dans les acides hydratés et prouve que, dans ce cas, c'est l'oxygène des acides ou celui de l'eau qui fait les frais de l'oxydation des métaux.

Il arrive ainsi à fixer la véritable constitution des sels qui résultent de la combinaison d'un acide avec une base.

On peut donc dire que, dès l'année 1783, la chimie scientifique est constituée et que la théorie de Lavoisier est complète.

Le grand chimiste a reconnu en effet que l'air est formé d'oxygène et d'azote; que la combustion est toujours une combinaison d'un corps combustible avec l'oxygène; qu'un acide est une combinaison d'un corps simple avec l'oxygène; qu'une terre est une combinaison d'un métal avec l'oxygène; qu'un sel résulte de la combinaison d'un acide avec une base: avec l'intuition du génie il n'hésite pas à dire *qu'il est à présumer que des terres telles que la potasse, la chaux, la magnésie, l'alumine, cesseront bientôt d'être comptées au nombre des corps simples et que leur indifférence pour l'oxygène tient à ce qu'elles sont déjà saturées de ce gaz.*

Les recherches sur la combustion conduisent Lavoisier à ses admirables travaux sur la respiration, dont les conclusions sont reproduites textuellement dans tous les ouvrages de chimie et de physiologie.

Il assimile l'acte de la respiration à *une véritable combustion* qui, comme celle du carbone, produit de l'acide carbonique.

Il admet que c'est cette combustion, et peut-être celle de l'hydrogène, qui est la cause principale de la chaleur animale.

Il ne faut pas croire que Lavoisier ait affirmé que la production d'acide carbonique se faisait dans les poumons; il dit en effet: « De deux choses l'une: ou la portion d'oxygène contenue dans l'air est convertie en acide carbonique en passant

par les poumons, ou bien il se fait un échange d'oxygène et d'acide carbonique dans ce viscère. »

Après tous ces beaux mémoires, on vit paraître celui qui les complète : je veux parler du travail de Lavoisier *sur la composition de l'eau*.

En 1783, Lavoisier démontra que l'hydrogène, en brûlant, ne forme que de l'eau aussi pure que l'eau distillée et que les corps constatés dans les produits de la combustion de l'hydrogène, tels que l'acide vitriolique, sont dus à l'impureté de l'hydrogène employé.

Lavoisier prouve aussi, par l'analyse, que l'eau est décomposée par le fer chauffé au rouge et que, dans ce cas, l'oxygène de l'eau se combine au métal pour former de l'oxyde de fer, tandis que l'hydrogène se dégage.

C'est ainsi que la véritable constitution de l'eau fut établie nettement par Lavoisier au moyen de l'analyse et de la synthèse.

Il démontre également que les *chaux* sont des oxydes métalliques, et que la chaux de plomb, (l'oxyde de plomb) est réduite par l'hydrogène en produisant du plomb et de l'eau.

Il est certain que de grands savants tels que Priestley, Cavendish, Watt, La Place, Monge, Meunier, etc., ont pris part également à cette belle découverte de l'analyse de l'eau ; mais il faut reconnaître que la démonstration positive de la véritable composition<sup>o</sup> de l'eau doit être attribuée en grande partie à Lavoisier.

Après avoir établi le rôle de l'oxygène dans la combustion, dans la formation de l'eau, dans celle de l'acide carbonique, de l'acide phosphorique, de l'acide nitrique, des oxydes métalliques, dans l'acte de la respiration, Lavoisier eut l'idée d'appliquer sa théorie à la combustion des substances organiques pour déterminer leur constitution : il constata d'abord que des corps organiques tels que le sucre, les résines, les corps gras, produisent, en brûlant, de l'eau et de l'acide carbonique ; il démontra ainsi que ces corps sont formés de carbone, d'hydrogène et d'oxygène.

Berthollet prouva plus tard que les matières d'origine animale contiennent souvent de l'azote.

Lavoisier reconnut, à sa grande surprise, que les corps organiques les plus divers et les plus différents par leurs propriétés, tels que les aliments et les poisons, sont formés des mêmes éléments : il comprit toute l'importance de la détermination exacte des quantités pondérables de ces éléments, puisque c'est la différence, dans ces quantités de corps élémentaires, qui les spécifie ; il imagina alors l'*analyse organique élémentaire* fondée sur le principe qui nous sert aujourd'hui dans nos analyses élémentaires des substances organiques.

Ce principe consiste à fournir aux substances organiques la quantité d'oxygène qui leur est utile, pour les transformer, sous l'influence de la chaleur, en eau et en acide carbonique, et à doser ensuite ces éléments ; ce qui donne la quantité de carbone et d'hydrogène contenue dans la substance organique ternaire ; l'oxygène est obtenu ensuite par différence.

Lavoisier a employé pour brûler les matières organiques l'oxyde de mercure ; aujourd'hui, d'après les indications de Gay-Lussac, c'est l'oxyde de cuivre qui nous sert.

Le résumé que je viens de faire des travaux de Lavoisier est loin d'être complet; son œuvre scientifique s'étend, on peut le dire, sur toutes les parties de la chimie; c'est en lisant les mémoires de Lavoisier qu'on peut comprendre toute l'importance des découvertes de ce grand homme.

Pour les faire apprécier, nous ne pouvons que renvoyer à la collection de ses mémoires qui a été publiée sous la savante direction de M. Dumas.

L'influence scientifique de Lavoisier sur les progrès de la chimie peut, du reste, se résumer dans les termes suivants :

1° Il renverse la théorie allemande du phlogistique qui représentait d'une manière inexacte les principales réactions chimiques et surtout celles qui se rapportent aux combustions. Il prouve que la combustion n'est pas une décomposition, comme le croyait Stahl, mais au contraire une combinaison de l'oxygène avec un corps combustible.

2° Il démontre la composition réelle de l'air atmosphérique en se fondant sur l'analyse et sur la synthèse.

3° Il établit, par les mêmes méthodes, la véritable composition de l'eau.

4° Il donne, le premier, des idées précises sur les corps neutres, sur les corps composés, sur les matières créées par l'organisme, sur les acides, sur les oxydes, sur les sels.

5° Il annonce la décomposition certaine des oxydes non encore décomposés, tels que la potasse, la soude, la chaux, l'alumine : il dit que ces oxydes sont des corps composés et que, s'ils ne sont pas altérés par l'oxygène, c'est qu'ils sont saturés de ce gaz.

6° On lui doit la théorie de la combustion fondée sur la combinaison des corps combustibles avec l'oxygène.

7° Il démontre les analogies qui existent entre la combustion et la respiration qui, l'une et l'autre, produisent de l'acide carbonique.

8° Il donne la théorie de la production de la chaleur animale, en l'attribuant à la combinaison, dans l'acte respiratoire, de l'oxygène avec le carbone et peut-être avec l'hydrogène du sang.

9° Il a fait connaître le principe de l'analyse élémentaire des corps organiques basé sur leur combustion dans l'oxygène ou par l'action de l'oxyde rouge de mercure.

10° Il devient réellement le créateur de la *véritable méthode chimique*, en prouvant, par ses recherches sur l'air et sur l'eau, comment la composition d'un corps doit être sûrement déterminée par l'analyse et la synthèse.

11° Il montre, par de nombreux exemples, tout le parti que l'on peut tirer de l'emploi de la balance dans les études chimiques.

12° Il pose enfin le principe de toute réaction chimique en démontrant que rien ne se perd, rien ne se crée, et que les produits formés dans une réaction chimique représentent, par leur poids, les produits employés : il établit ainsi qu'une réaction chimique n'est qu'un déplacement de matière, un groupement nouveau de molécules.

On doit donc affirmer que la chimie scientifique, que la chimie actuelle, est due aux travaux de Lavoisier.

L'influence des découvertes de Lavoisier se trouve non seulement dans la chimie pure, mais aussi dans ses applications.

En effet, on peut dire que les inventions que je vais citer sont les conséquences des travaux de Lavoisier :

Les appareils de combustion, les effets de la poudre, le grillage des minerais sulfureux et arsenicaux, la combustion lente, le blanchiment des étoffes, la théorie des engrais, celle des ferments, la production de l'acide sulfureux par la pyrite, l'action de l'air sur l'acide sulfurique, c'est-à-dire le procédé Hargreaves, la décomposition des roches, l'action de l'oxygène sur les fontes, c'est-à-dire l'affinage de la fonte et le procédé Bessemer, la séparation des métaux par oxydation successive, la coupellation, la fabrication du blanc de zinc, l'oxydation du protoxyde de manganèse, c'est-à-dire le procédé Weldon, la fabrication du minium, la fabrication du sulfate de fer et celle de l'alun, la fabrication de la céruse, la production du manganate de potasse, l'acidification de l'alcool, la conservation des aliments, etc., etc.

En terminant ce résumé bien incomplet des découvertes de Lavoisier, il me reste à examiner si l'œuvre du grand chimiste n'a pas perdu de son importance première et si elle est restée entière.

A ces questions je répondrai nettement que, pour moi, le grand monument élevé à la science par Lavoisier *est resté intact* et qu'il est toujours digne de l'admiration des savants.

Les découvertes qui sont dues à Lavoisier ont eu le mérite d'en faire naître d'autres, *c'est le caractère des grandes œuvres* ; mais les imitateurs et les successeurs de Lavoisier n'ont pas renversé ce que le maître avait fait.

Un sentiment de jalousie a fait dire que la découverte du chlore par Scheele et l'étude de ses propriétés par H. Davy, avaient détruit en partie les travaux de Lavoisier : *cette affirmation est une grande erreur et une véritable injustice.*

La découverte du chlore et ensuite celle de l'iode et du brome viennent, au contraire, confirmer les idées générales de Lavoisier sur la combustion et confirmer la fécondité de ses travaux.

Les propriétés de ces métalloïdes et celles du soufre, du phosphore, de l'arsenic, qui prouvent que ces corps peuvent déterminer la combustion des métaux, établissent que l'oxygène n'est pas le seul corps qui ait la propriété de faire brûler les autres corps : il n'est pas *le seul corps comburant* ; il existe plusieurs oxygènes : l'histoire de ces métalloïdes est venue en quelque sorte se calquer sur celle de l'oxygène qui avait été si bien tracée par Lavoisier : la théorie de la combustion a pris de l'extension, mais sa base est restée telle que le grand chimiste français l'avait établie.

Quant à la découverte des hydracides que Lavoisier n'a pas connus, et à la formation des sels haloïdes qui se produisent dans la réaction des hydracides sur les bases, on peut dire également que ces faits si importants ne sont pas en opposition avec ceux que Lavoisier a trouvés et sur lesquels il a basé en partie ses théories.

L'hydrogène en se combinant à l'oxygène forme de l'eau, comme Lavoisier l'a prouvé : les métalloïdes semblables à l'oxygène, et qu'on peut appeler *les oxygènes*, peuvent également s'unir à l'hydrogène pour former des composés acides,

il est vrai, mais qui, sous certains rapports, ne sont pas sans analogie avec l'eau.

Quant aux sels haloïdes, on sait que ces corps, une fois en dissolution dans l'eau, fonctionnent absolument comme des sels oxygénés et que leur constitution rentre alors dans celle des composés salins.

La théorie que Lavoisier a proposée pour expliquer la constitution des sels, nous paraît être celle qui, encore aujourd'hui, interprète le mieux toutes les réactions des molécules salines.

CAVENDISH, né à Londres en 1731, mort le 24 février 1810.

Un des premiers mémoires de Cavendish porte sur une question d'une haute importance scientifique; il a pour but d'établir la proposition suivante : *L'air n'est pas un élément; il existe plusieurs sortes d'air essentiellement différents.*

Depuis Van Helmont on savait que différents corps dégagent un fluide qui ressemble à l'air par son élasticité permanente; R. Boyle avait reconnu que cet air différait de l'air atmosphérique, car il ne pouvait servir à la respiration; Hales avait imaginé les moyens de le mesurer; Brownregg et Vessel avaient prouvé qu'on lui doit la saveur piquante de plusieurs eaux minérales; Blake avait démontré que c'est par la présence de cet air que le calcaire se distingue de la chaux vive et les alcalis ordinaires des alcalis caustiques; Machride l'avait employé pour prévenir la putréfaction; mais à cette époque on pensait que ces différents phénomènes étaient produits par plusieurs sortes d'air.

Cavendish examina les airs qui se forment dans les circonstances que je viens de rappeler; il les compara à ceux qui se produisent dans la fermentation et la putréfaction, à ceux également qui occupent les fonds des puits, des caves et des mines; il démontra que tous ces airs ne forment qu'un seul et même fluide auquel il donna le nom *d'air fixe*.

Cavendish détermina ensuite la pesanteur spécifique de cet air et la reconnut supérieure d'un tiers à celle de l'air commun; il reconnut que cette densité est toujours la même: il expliqua aussi pourquoi l'air fixe occupe les lieux bas et pourquoi il y occasionne des effets délétères, des asphyxies. Il constata, en outre, que l'air fixe se combine à l'eau et qu'il peut dissoudre le calcaire et l'oxyde de fer; ce qui explique la production des stalactites, la formation des eaux incrustantes et la présence du fer dans les eaux minérales.

Enfin Cavendish s'assura que c'est l'air fixe qui prend naissance pendant la combustion du charbon et qui rend ce combustible si dangereux.

C'est donc Cavendish qui, dans une série de travaux remarquables, traça l'histoire de l'acide carbonique.

Ses recherches sur l'air inflammable, qui n'est autre que l'hydrogène, sont aussi importantes que celles qui se rapportent à l'air fixe.

Il démontra d'abord que ce gaz jouit des mêmes propriétés lorsqu'on le produit dans l'action des acides sur certains métaux tels que le fer, le zinc, le

cuivre; il fit connaître ses principaux caractères et insista surtout sur sa légèreté spécifique dix fois plus grande que celle de l'air commun.

*Cette certitude acquise qu'il existait plusieurs sortes d'air, engagea évidemment Priestley dans ses admirables recherches sur les gaz, et la chimie pneumatique fut créée : c'est là certainement la plus belle conséquence des découvertes de Cavendish.*

J'arrive à un des plus beaux travaux de Cavendish : c'est celui qui se rapporte à la composition de l'eau.

Scheele avait reconnu qu'en brûlant de l'air inflammable on n'obtenait ni air fixe, ni air phlogistique, et que tout semblait disparaître.

Macquer avait constaté qu'en faisant cette combustion dans un verre, les parois du vase se recouvraient d'humidité : ce phénomène important fut expliqué par Cavendish.

Il brûla, dans des vaisseaux clos, de l'air inflammable en lui fournissant par degrés l'air nécessaire à la combustion : il vit que le premier des gaz absorbait une partie du second et qu'il se formait de l'eau dont le poids représentait celui des gaz disparus.

Ce fait considérable, que Cavendish avait mis trois ans à constater, fut annoncé à la Société royale le 14 janvier 1784.

Monge, qui avait eu la même idée que Cavendish, fit les mêmes expériences et en communiqua les résultats à Lavoisier et à de Laplace.

Si la combinaison des deux airs employés, dit de Laplace donne de l'eau, c'est que les deux gaz résultent de la décomposition de l'eau. On s'occupait alors de produire, par la synthèse, de l'eau au moyen des deux gaz; on y arriva, et ce grand résultat scientifique vint confirmer les théories de Lavoisier : c'est ainsi qu'à la suite des expériences que je viens de rappeler et des travaux de Lavoisier, la composition de l'eau fut nettement établie.

C'est en 1785 que Cavendish fit sa célèbre expérience qui établit d'une manière positive la composition de l'acide nitrique, sur laquelle, avant Cavendish, les chimistes n'avaient que des idées vagues.

Faisant un mélange d'azote ou d'air commun avec l'oxygène qu'il soumit à l'influence des étincelles électriques en présence de l'eau alcaline, il obtint du nitrate de potasse, et reconnut ainsi dans quelles proportions l'azote et l'oxygène se combinaient pour former de l'acide nitrique.

Quelle admirable époque dans l'histoire de la chimie que celle à laquelle on détermine en peu d'années la composition de l'air, celle de l'eau, de l'acide carbonique, de l'acide nitrique, de l'ammoniaque ! Les plus grands noms de la science, ceux de Lavoisier, de Scheele, de Priestley, de Cavendish, de de Laplace, de Berthollet, se trouvent associés à toutes ces grandes découvertes.

Je sortirais de mon sujet si je parlais ici des mémoires importants que Cavendish a publiés sur la physique.

On connaît ses beaux travaux sur la pesanteur du globe et le procédé ingénieux qu'il a employé pour l'apprécier : d'après lui la densité moyenne du globe serait un peu moins de cinq fois et demie aussi grande que celle de l'eau.

Cavendish est un des premiers savants qui aient appliqué le calcul à la théorie de l'électricité.



On lui doit également des observations très intéressantes sur la hauteur des météores lumineux, qui s'appliquent aujourd'hui à la chute des pierres de l'atmosphère.

D'après ce résumé, bien incomplet cependant, on voit que Cavendish a été un de ces hommes, très rares, qui peuvent traiter avec la même supériorité des questions de géométrie, d'astronomie, de physique et de chimie.

BAYEN, né en 1725, mort en 1798.

Dans la liste assez longue, hélas ! des savants méconnus, il faudrait peut-être placer Bayen, chimiste très distingué, pharmacien militaire, qui porta un des premiers coups à la doctrine du phlogistique de Stahl, et qui, par une de ses découvertes, inspira peut-être les admirables travaux de Lavoisier.

Bayen fut un des élèves et des amis de Guillaume Rouelle.

Ses premiers travaux furent consacrés à des études analytiques sur les eaux minérales.

Dans son mémoire sur la composition des eaux minérales de Bagnères-de-Luchon, Bayen constata un fait considérable qui était en opposition avec la théorie de Stahl, c'est que *les chaux métalliques (les oxydes) peuvent se réduire sous la seule influence de la chaleur, sans l'intervention du charbon.*

Le mémoire dans lequel Bayen consigne cette importante découverte, a été publié dans le *Journal de physique* d'avril 1774 ; le fait fut constaté par Bayen, en soumettant à la calcination le précipité *per se* (bioxyde de mercure), et en reconnaissant que, pendant cette opération, une partie du mercure se trouve révivifié.

En réduisant les chaux métalliques par du charbon, Bayen constata qu'il se produisait un gaz plus lourd que l'air et qui se dissolvait dans l'eau ; tandis qu'en calcinant du précipité *per se* sans charbon, il se dégagait un gaz qui paraissait insoluble dans l'eau.

*Si Bayen avait opéré comme Priestley, s'il avait introduit une bougie en ignition dans le gaz résultant de la décomposition du précipité per se, il faisait la découverte de l'oxygène.*

On doit à Bayen quelques autres mémoires de chimie et principalement un travail important sur l'étain, qu'il publia en collaboration avec Charlard.

GUYTON-MORVEAU.

NOMENCLATURE CHIMIQUE.

Les travaux de Lavoisier qui établissaient la constitution réelle des corps composés, celle des acides, des oxydes et des sels, nécessitaient une langue nouvelle, *une nomenclature*, en rapport avec ces découvertes.

En 1782, Guyton-Morveau, avocat général au parlement de Dijon, qui s'occu-

pait de chimie, de physique et de minéralogie, présenta à l'Académie des Sciences un petit ouvrage sur la nomenclature chimique.

On trouve dans l'ouvrage de Guyton-Morveau des idées qui ne sont pas toujours justes ; mais on y voit la première pensée qui fut la base de notre nomenclature chimique actuelle, et dont le principe est de donner aux différents corps des noms qui rappellent leur composition et leurs propriétés caractéristiques.

Guyton-Morveau propose, dans son ouvrage, d'abandonner des noms chimiques, tels que l'*huile de vitriol*, le *beurre d'antimoine*, le *foie de soufre*, le *sucré de saturne*, la *crème de tartre*, dont l'art culinaire semble avoir fait tous les frais, et de les remplacer par des noms scientifiques, basés sur les principes énoncés précédemment.

Sans exagérer les mérites de Guyton-Morveau, qui ignorait les points importants de la théorie de Lavoisier, puisqu'il confondait encore les métaux avec les chaux métalliques, et qu'il ne connaissait pas le parti que l'on pouvait tirer, dans la nomenclature des acides et des sels, des désinences *eux, ique, îte* et *tate*, pour représenter les quantités variables d'oxygène qui existent dans ces composés, on doit rappeler que son travail parut important à l'Académie qui le renvoya à une commission composée de Lavoisier, Fourcroy et Berthollet.

C'est de cette association scientifique qu'est sortie notre nomenclature chimique, qui a été introduite dans la science en 1787 ; il faut la considérer comme la consécration de la théorie de Lavoisier ; elle fit cesser les dernières résistances que l'on opposait aux idées nouvelles.

Après huit mois de conférences presque journalières avec ses collègues, Lavoisier communiqua à l'Académie un mémoire ayant pour titre : *Principe de la réforme et du perfectionnement de la nomenclature chimique*.

La théorie de Lavoisier ne fut admise qu'après de longues et de vives contestations.

J'ai déjà dit que des chimistes éminents tels que Bergmann, Scheele et Priestley n'ont jamais voulu se convertir à la chimie nouvelle, que l'on appelait la *chimie pneumatique* ; ces grands savants sont morts *phlogisticiens*.

Les Allemands et les Anglais résistèrent longtemps à l'invasion de la nouvelle chimie française : en France même, des hommes tels que Berthollet, Fourcroy, Guyton-Morveau, ne se rendirent qu'à la dernière extrémité, et ne furent en quelque sorte convertis aux idées nouvelles qu'après la publication du mémoire de Lavoisier sur la composition de l'eau.

Il est intéressant de rappeler que les géomètres éminents et l'Académie ont été les premiers à défendre et à répandre les idées de Lavoisier ; elles furent aussi immédiatement admises par Chaptal, Darcet, Pelletier, Vauquelin, etc.

En Angleterre, l'exemple de la conversion aux idées françaises fut donné par Black d'Édimbourg, par Kirwan d'Irlande et par Cavendish.

En Allemagne, la *chimie pneumatique*, appelée aussi *antiphlogistique*, fut admise plus difficilement qu'en Angleterre : les Allemands défendirent énergiquement les idées de leur compatriote Stahl.

Cependant, avant sa mort, Lavoisier eut la satisfaction de voir que le monde savant était converti aux idées nouvelles qu'il avait émises.

HUMPHRY DAVY, né, dans le comté de Cornouailles, à Penzance, mort à Genève en 1829.

Humphry Davy est incontestablement une des plus grandes physionomies de la chimie : on doit le placer à côté de Lavoisier, de Priestley, de Scheele et de Gay-Lussac.

Son premier travail eut pour objet la détermination de l'espèce d'air contenu dans les vésicules de certaines algues.

Ses expériences sur la respiration du protoxyde d'azote, gaz désigné alors sous le nom de *gaz hilarant*, lui donnèrent une certaine célébrité : étant encore fort jeune, il eut le courage de respirer une assez grande quantité de protoxyde d'azote, pour confirmer les faits annoncés par un célèbre médecin, le docteur Mitchell.

II. Davy a décrit les effets que ce gaz produit sur l'économie, qui rappellent beaucoup ceux qui sont dus à l'inhalation des anesthésiques tels que l'éther et le chloroforme.

Il fit ensuite d'autres observations sur l'inhalation de différents gaz, tels que le gaz d'éclairage, l'oxygène, l'acide carbonique, etc.

La pile venait d'être découverte en 1800 par Volta : *Le grand mérite de Davy est d'avoir appliqué cet admirable instrument à l'analyse chimique, et d'avoir démontré, par les découvertes les plus brillantes, que la pile était l'instrument de décomposition le plus énergique dont la chimie pouvait faire usage.*

En 1800, Carlisle et Nicholson démontraient que l'eau était décomposée par la pile, en dégagant de l'hydrogène et de l'oxygène : mais dans cette décomposition de l'eau ils obtenaient tantôt un acide et une base, tantôt un alcali et du chlore.

Ritter, répétant les mêmes expériences que Carlisle et Nicholson, obtenait les mêmes résultats qu'eux.

En 1803, Hizinger et Berzélius reconnaissaient qu'un grand nombre de composés pouvaient être décomposés par la pile, comme l'eau ; mais les résultats obtenus manquaient de netteté : on parlait alors d'un *acide électrique* qui se formerait dans ces décompositions électro-chimiques.

La question en était là, lorsqu'elle fut reprise, avec une admirable sagacité, par Davy, qui sut éclairer immédiatement tous les points obscurs.

Davy prouve en effet que l'eau, en se décomposant par la pile, ne donne que de l'hydrogène et de l'oxygène, ce qui confirme les travaux de Lavoisier sur l'eau.

Il démontre en outre que si, dans la décomposition de l'eau par la pile, on obtient d'autres corps que de l'hydrogène et de l'oxygène, c'est que l'électricité décompose les sels qui sont en dissolution dans l'eau, ou même les éléments qui constituent le verre dans lequel se trouve l'eau soumise à la décomposition électrique.

Opérant successivement la décomposition de l'eau pure dans des vases de verre, d'agate et d'or, il constate que ce n'est que dans des vases d'or qu'il obtient de l'hydrogène et de l'oxygène purs.

Lorsqu'il opéra dans des vases de verre, il reconnut, par moments, la production d'étincelles, qui plus tard le guideront dans sa célèbre expérience de la décomposition par l'électricité des bases alcalines : en recherchant la cause de la production de ces étincelles, il dit qu'elles sont dues probablement à la substance du verre qui est décomposé !

Pour apprécier du reste toute la force décomposante de la pile, Davy soumet à son action les sulfates de chaux, de baryte, de strontiane, et en retire les éléments constitutifs.

Il applique la pile aux phénomènes naturels, et reconnaît qu'en soumettant pendant cinq jours un muscle, une feuille ou une tige à l'action de la pile, ces matières minérales qui se trouvaient dans ces tissus, sont en grande partie décomposées, et ces corps soumis alors à la calcination ne laissent plus sensiblement de cendres.

En 1806, Davy publie un travail qui devient la base de la *théorie électro-chimique*, sur laquelle Berzélius s'est fondé pour établir sa classification électro-chimique.

Dans ce travail de Davy, on trouve en effet l'énoncé de la loi suivante :

*L'affinité chimique consiste dans l'énergie des pouvoirs électriques opposés.*

En 1807, nous touchons à l'époque de la grande découverte de Davy, je veux parler de la décomposition des alcalis et des terres par la pile, qui conduit à la *découverte des métaux alcalins et alcalino-terreux*.

J'ai dit précédemment que Lavoisier, après avoir établi la composition réelle des oxydes métalliques, avait déjà élevé des doutes sur la simplicité des alcalis et des terres.

La question fut résolue par Davy dans le sens qui avait été prévu par Lavoisier.

Davy essaya d'abord de décomposer la potasse en dissolution aqueuse ou à l'état fondu, mais n'obtint dans ces expériences aucun résultat satisfaisant.

C'est alors qu'il pensa à employer l'alcali humide, qui lui donna les résultats qu'il prévoyait.

Il raconte lui-même sa grande découverte dans les termes suivants, dont il faut admirer la netteté et aussi la simplicité.

« Je plaçai un petit fragment de potasse humide sur un disque isolant de platine communiquant avec le côté négatif d'une batterie électrique de 250 plaques (cuivre et zinc) en pleine activité.

» Un fil de platine communiquant avec le côté positif, fut mis en contact avec la face supérieure de la potasse : tout l'appareil fonctionnait à l'air libre.

» Dans ces circonstances, une action très vive se manifesta : la potasse se mit à fondre à ses deux points d'électrisation.

» Il y eut à la surface supérieure positive une violente effervescence déterminée par le dégagement d'un fluide élastique.

» A la face inférieure négative, il ne se dégageait aucun fluide élastique ; mais il y apparut de petits globules d'un vif éclat métallique exactement semblables aux globules de mercure.

» Quelques-uns de ces globules, à mesure qu'ils se formaient, brûlaient avec

explosion en produisant une flamme brillante : d'autres perdaient peu à peu leur éclat et se reconvenaient finalement d'une croûte blanche.

*« Ces globules formaient la substance que je cherchais : c'était un principe combustible particulier ; c'était la base de la potasse. »*

Davy venait de faire, par cette expérience, une des plus grandes découvertes de la chimie, comparable à celles de l'oxygène, du chlore et du cyanogène.

Le frère de Davy, qui était présent à l'expérience, raconte que lorsque Davy reconnut que des globules métalliques perçaient la croûte de la potasse et s'enflammaient au contact de l'air, sa joie fut telle, qu'il se promenait rapidement dans son laboratoire, il sautait comme un enfant et paraissait saisi d'un délire véritable.

Davy resta même pendant quelque temps sans pouvoir reprendre ses travaux et continuer ses recherches.

Cette satisfaction du chimiste qui trouve ce qu'il a cherché, est bien connue de tous les expérimentateurs ; elle les dédommage des déceptions que présente souvent la carrière des sciences.

La joie du grand chimiste anglais se comprend facilement : car il venait de faire une de ces découvertes qui exercent la plus grande influence sur les progrès de la chimie.

Je résumerai ici en peu de mots les conséquences qui résultent de la découverte de Davy.

1° La chimie se trouvait dotée, à la suite des travaux de Davy, d'un agent de décomposition des plus énergiques, la pile, qui devait permettre d'isoler un grand nombre de corps nouveaux.

2° Davy établissait, par ses expériences, la composition de plusieurs corps dont la constitution était inconnue, telle que celle des alcalis et des terres.

3° La découverte de Davy ne devait pas s'arrêter à celle des métaux alcalins ; car, après avoir décomposé par la pile la potasse et la soude, il opéra ensuite la décomposition d'autres oxydes.

4° La production de métaux inflammables à l'air, pouvant décomposer l'eau à la température ordinaire et plus légers que l'eau, introduisait dans l'histoire des métaux des notions nouvelles et inattendues.

5° Les métaux alcalins, ayant pour l'oxygène et le chlore une affinité considérable, pouvaient s'emparer facilement de ces deux corps, devenir alors des agents énergiques de décomposition des oxydes et des chlorures et servir à isoler un certain nombre de corps simples inconnus.

C'est en effet au moyen des métaux alcalins que le bore et le silicium ont été obtenus par Gay-Lussac, Thenard et Davy.

Les métaux alcalins ont été également employés pour décomposer les hydrides et déterminer leur composition.

C'est avec le sodium que M. Wöhler a retiré l'aluminium de son chlorure, que M. H. Sainte-Claire Deville a créé la métallurgie de l'aluminium, que M. Bussy a isolé le magnésium de son chlorure.

6° Les métaux alcalins employés dans les réactions de la chimie organique rendent également de grands services ; ils permettent par exemple d'obtenir ces réactifs précieux pour la chimie organique, dans lesquels un équivalent d'hydrogène des alcools est remplacé par un équivalent de métaux alcalins.

7° Les métaux alealins agissant tantôt seuls, tantôt à l'état d'amalgames, sont des réactifs hydrogénants très utiles.

8° Enfin c'est au moyen de l'amalgame de sodium qu'il est possible de donner une confirmation expérimentale de la théorie de l'ammonium, en produisant ainsi un autre amalgame dans lequel l'ammonium, c'est-à-dire le radical  $\text{AzH}_4^+$ , reste, pendant un certain temps, en combinaison avec le mercure.

La grande découverte de Davy fut immédiatement appréciée par le monde savant comme elle le devait. Au moment de la guerre la plus acharnée entre la France et l'Angleterre, notre Académie des sciences n'hésita pas à décerner à Davy, sous la forme d'un grand prix, la récompense la plus importante dont elle pouvait disposer.

On a dit avec raison que cette récompense donnée dans les conditions que je viens de rappeler, était aussi honorable pour la Compagnie qui la décernait que pour le grand savant étranger qui s'en était montré digne.

Vers l'année 1815, H. Davy fit une découverte bien précieuse pour les ouvriers qui travaillent dans les mines de houille.

Après une explosion de grisou qui eut lieu en 1812 en Angleterre et qui coûta la vie à plus de cent ouvriers, un comité composé des principaux propriétaires de houillères fit appel à la science, et lui demanda de résoudre un problème qui paraissait bien difficile, *car il s'agissait d'empêcher les mélanges détonants de faire explosion au contact de la flamme.*

Davy put non seulement résoudre le problème; mais il donna encore aux ouvriers mineurs le moyen de produire, au milieu d'un mélange détonant qui les entoure si souvent dans les mines, une lumière suffisante pour les guider dans l'obscurité et leur permettre de sortir de la mine qui contient du grisou.

Davy, s'appuyant sur ses propres travaux et sur d'anciennes observations que nous avons citées précédemment, qui prouvent que la flamme ne se propage pas lorsqu'on la fait passer dans des tubes d'une petite dimension ou qu'elle se refroidit au contact d'une toile métallique, inventa l'admirable lampe qui porte son nom, dans laquelle la flamme se trouve entourée d'une toile métallique. Pendant le travail du mineur, lorsque le grisou s'introduit dans la flamme, il y fait explosion; mais la détonation ne se propage pas à l'extérieur, la flamme étant refroidie par la toile métallique.

Cette explosion éteint la lampe et laisse l'ouvrier dans l'obscurité; pour éclairer le mineur et le guider Davy, eut l'idée ingénieuse d'introduire dans sa lampe un fil de platine très fin, contourné en spirale, qui, comme dans la lampe sans flamme, devient incandescent dans le mélange d'air et de gaz et produit une lueur faible, mais cependant suffisante pour éclairer l'ouvrier.

La lampe de Davy a rendu, je l'ai dit, des services incontestables aux ouvriers qui travaillent dans les mines, et les a préservés de la mort en très grand nombre. Mais, hélas! il faut le reconnaître, elle n'évite pas les accidents qui sont produits par l'insouciance des ouvriers qui n'entretiennent pas leur lampe convenablement, qui fument dans les mines et qui ne suivent pas les prescriptions qui leur sont données; il faut dire aussi que la détonation du grisou n'est pas toujours produite par des gaz; elle est due également à des particules de charbon qui sont

en suspension dans l'air et qui déterminent l'inflammation du gaz; en outre, on doit reconnaître que, sous l'influence de courants de gaz rapides, la toile métallique ne produit pas toujours un refroidissement suffisant pour empêcher toute détonation.

Néanmoins la lampe de Davy est employée dans toutes les exploitations houillères, elle a sauvé la vie à un grand nombre d'ouvriers; les différentes teintes que prend la flamme sous l'influence du grisou, donne aussi aux ouvriers des indications utiles sur la composition de l'air; elle démontre la nécessité de la ventilation de la mine, qui est toujours le meilleur préservatif contre les accidents que le grisou peut produire.

Dans son travail sur la préservation du doublage des navires, H. Davy a fait preuve aussi d'une sagacité remarquable.

On sait avec quelle rapidité le doublage en cuivre des navires se trouve altéré par l'eau de mer.

Dans ce cas, le cuivre s'oxyde et se dissout en partie.

Davy eut l'idée ingénieuse de protéger les plaques de cuivre de l'altération en les mettant en rapport avec du fer, qui rend le cuivre plus électro-négatif qu'il n'était d'abord et l'empêche de s'oxyder.

Malheureusement pour la pratique, cette application n'a pas eu de suite, parce que le cuivre, rendu très électro-négatif sous l'influence du fer, forme avec ce dernier métal un véritable élément de pile qui réagit sur les sels contenus dans l'eau de la mer, les décompose, attire surtout les sels électro-positifs, comme le carbonate de chaux, le carbonate de magnésie, sur lesquels se déposent des végétaux et des animaux marins.

Le vaisseau devient au bout de peu de temps une véritable île flottante habitée, couverte de végétaux et d'animaux; la marche du navire est alors impossible.

J'arrive actuellement au travail de Davy qui, en raison de sa difficulté et de son importance scientifique, doit être placé à côté de ses recherches sur les métaux alcalins; c'est celui dans lequel le grand chimiste anglais a démontré la simplicité du chlore que l'on considérait, encore à cette époque, comme un corps composé formé d'acide muriatique et d'oxygène, et qu'on désignait sous le nom d'*acide muriatique oxygéné*.

Après avoir découvert le potassium, Davy soumit à l'action de son métal alcalin le gaz que l'on appelait l'acide muriatique oxygéné; il reconnut que, dans ce cas, le potassium absorbe le gaz avec dégagement de chaleur et de lumière et qu'il ne laisse aucun résidu gazeux; ce qui n'arrive pas lorsque l'acide muriatique oxygéné n'a pas été suffisamment desséché et qu'il contient une certaine quantité d'eau.

De leur côté, Thénard et Gay-Lussac, faisant de nombreuses expériences dans le but de désoxygéner le gaz muriatique oxygéné, ne pouvaient y parvenir et arrivaient au même résultat que le chimiste anglais.

Davy ayant reconnu que l'acide muriatique oxygéné n'était pas un corps composé, mais bien un corps simple, prouva que ce corps formait un acide dans sa combinaison avec l'hydrogène.

Un compatriote de Davy, Murray, contesta bien à tort cette grande découverte ; la discussion contre Murray fut soutenue par John Davy, qui fit connaître l'acide hypochlorique  $\text{ClO}^{\text{h}}$  et l'acide chloroxycarbonique ; ces deux gaz se produisaient dans les circonstances où Murray se plaçait et étaient la cause des erreurs commises par ce chimiste.

J'ai dit précédemment que le beau travail de Davy qui étendait au chlore les idées que Lavoisier avait émises sur l'oxygène, ne renversait en rien les théories nouvelles et en était une extension ; il démontrait l'existence de plusieurs *combustibles*, c'est-à-dire de plusieurs oxygènes.

Cependant il ne faut pas amoindrir l'importance des travaux de Davy, relatifs à la simplicité du chlore et à la découverte des hydracides. Il est incontestable qu'ils ont ouvert une voie nouvelle à la chimie, qu'ils ont exercé une influence énorme sur les progrès de notre science, en appelant l'attention des savants sur une série de faits que Lavoisier n'a pas connus.

La découverte de l'iode et l'étude de ses propriétés ont été la cause d'une vive discussion entre deux savants éminents, H. Davy et Gay-Lussac ; je la résumerai en quelques mots.

Un observateur des plus habiles, nommé Courtois, fit en 1811 la découverte de l'iode (1).

Le temps que Courtois devait consacrer à la préparation du salpêtre, l'empêcha d'examiner les propriétés du corps simple qu'il avait découvert.

Il donna des échantillons de ce corps remarquable à différents chimistes, d'abord à Gay-Lussac et ensuite à Davy, qui se trouvait en ce moment à Paris.

Les deux grands chimistes examinèrent simultanément les propriétés du nouveau corps et reconnurent, l'un et l'autre, que l'iode était un corps simple.

Chacun d'eux crut avoir fait cette découverte avant l'autre ; en présence de l'affirmation de ces deux grands hommes, nous ne chercherions pas à décider la question de priorité qui les a divisés ; nous admettons même que la découverte a été faite simultanément par les deux.

Seulement, ce que nous devons rappeler, c'est que Gay-Lussac, dans le mémoire remarquable que l'on peut proposer comme modèle aux jeunes chimistes, a découvert toutes les combinaisons que l'iode peut contracter avec les autres corps ; il a démontré que l'iode doit être placé à côté du chlore ; il a fait ainsi un travail, dont la perfection est telle, qu'il est resté, dans l'histoire de la science, tel que l'auteur l'avait publié.

Du reste, la discussion de Davy et de Gay-Lussac ne pouvait pas présenter un caractère de vivacité durable, car les deux savants avaient l'un pour l'autre une estime égale.

J'ai souvent entendu Gay-Lussac exprimer la plus grande admiration pour les

(1) Courtois, qui était un ami de mon père, que j'ai vu, à la fin de sa vie, essayer de produire artificiellement les alcalis organiques, avait obtenu l'iode très pur ; il en donnait des échantillons à tous les chimistes ; il montrait son action corrosive sur les corps organiques et les vapeurs violettes qu'il produisait en se volatilissant sur les charbons.

On a été injuste pour Courtois, en le traitant de simple salpêtrier ; c'était un chimiste très habile ; on aurait dû le récompenser après sa découverte de l'iode et ne pas le laisser dans la misère.



découvertes de Davy; et après son voyage en France, Davy ayant imprimé ses impressions sur le mérite des savants qu'il avait vus, déclara que Gay-Lussac était pour lui le premier des chimistes français.

En résumé, lorsqu'on passe en revue les grandes découvertes du chimiste anglais, on reconnaît que Davy a eu tous les mérites du chimiste, c'est-à-dire l'originalité, la sûreté de vue et l'exactitude dans les travaux. Cultivant avec le même succès la chimie et la physique, il a pu donner à ses recherches une extension et une profondeur que l'on rencontre rarement dans les travaux des chimistes qui ne se sont pas occupés des deux sciences.

FARADAY, né près de Londres en 1791, mort en 1867.

Faraday fut d'abord obligé de vivre du travail de ses mains avant de se livrer aux études scientifiques : à l'âge de treize ans il était apprenti relieur : il attribua son goût pour les connaissances chimiques à la lecture d'un livre de M<sup>me</sup> Marcet ayant pour titre *Conversations sur la chimie*, et au soin qu'il avait mis à répéter par de petites expériences les assertions contenues dans cet ouvrage, qui était rédigé avec un talent remarquable.

Faraday eut l'heureuse fortune d'entendre, à l'Institution royale, quelques-unes des admirables leçons faites par Davy; il en fit une rédaction qu'il adressa au grand chimiste en le priant de l'aider à quitter le commerce, qu'il détestait : Davy lui répondit aussitôt pour l'encourager et le fit nommer aide-préparateur de son cours ; c'est ainsi que Davy engagea dans la carrière scientifique le modeste apprenti relieur qui, par ses belles découvertes, devait se placer un jour à côté de son maître.

Les grands travaux de Faraday portent principalement sur la physique ; mais ses découvertes sur la liquéfaction des gaz et les applications de l'électricité aux décompositions des sels, lui assignent également un des premiers rangs parmi les chimistes.

Faraday détermina, le premier, la liquéfaction du chlore en chauffant dans de l'eau tiède de l'hydrate de chlore enfermé dans un tube de verre bouché à ses deux extrémités : sous l'influence de la chaleur, l'hydrate de chlore se décompose, et le chlore, se liquéfiant par la pression, vient former au-dessous de l'eau un liquide jaune.

Dans les recherches de Faraday, ce procédé est devenu général et l'éminent physicien anglais a pu, avec cet appareil si simple qu'on nomme le *tube de Faraday*, réaliser la liquéfaction d'un grand nombre de gaz : il renfermait dans son tube les substances solides ou liquides capables de fournir un volume considérable de gaz ; en produisant dans cet espace étroit les différents gaz, il déterminait leur liquéfaction.

Ces expériences n'étaient pas sans danger : il fallait la rare habileté de Faraday, qui était à la fois hardi et prudent, pour étudier les propriétés de ces dangereux liquides, mesurer la pression de leurs vapeurs à différentes températures et déterminer leur densité.

Faraday a complété ses études sur la liquéfaction des gaz en associant le

refroidissement à la pression. Les belles expériences de Thilorier sur la liquéfaction en grand de l'acide carbonique et sur sa solidification, celles de M. Bussy sur la liquéfaction de l'acide sulfureux, la liquéfaction du protoxyle d'azote, celles de M. Carré sur l'ammoniaque, et dans ces dernières années les grands résultats obtenus par MM. CaiUetet et Pictet sur la condensation de l'oxygène, de l'azote, de l'air, de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, sont en quelque sorte les conséquences des travaux de Faraday.

On doit à l'illustre savant anglais des expériences électro-chimiques de la plus haute importance : s'engageant dans la voie qui avait été ouverte par M. Becquerel père, il a démontré que toute action chimique est accompagnée d'un dégagement d'électricité ; le courant électrique naît dès que l'action chimique commence, et il cesse dès qu'elle s'achève ; il s'affaiblit ou il s'exalte selon que l'action chimique augmente ou diminue ; il a démontré que la force de la pile est due à la combustion du métal par les acides.

Non seulement Faraday a mis en évidence l'origine de la force électro-motrice de la pile, mais il a découvert la loi suivant laquelle s'opèrent les décompositions produites par cet instrument : il a prouvé que pour des combinaisons du même ordre une molécule d'un corps, quel que soit son poids, exige la même quantité d'électricité pour être mise en liberté : on sait que cette belle découverte a été développée ensuite par M. Edmond Becquerel.

Je n'ai pas à parler ici des travaux de Faraday sur l'électricité, car elles appartiennent à la physique pure.

On sait que dans ses recherches sur l'*induction*, Faraday a fait connaître un mode nouveau de mouvement électrique qui est le moins coûteux, le plus puissant, et qui a déjà reçu, dans l'industrie, d'importantes applications.

En convertissant le magnétisme en électricité et l'électricité en magnétisme par des méthodes qui ne laissent aucun doute sur l'identité d'origine de ces deux manifestations de la force, Faraday a donc continué avec éclat l'œuvre admirable d'Ampère et d'Erstedt.

## L'ÉLECTRO-CHIMIE.

### BECCQUEREL PÈRE.

Il n'entre pas dans mon sujet de parler longuement ici de l'électro-chimie et des travaux qui ont été publiés sur cette partie de la science, car ils appartiennent plus à la physique qu'à la chimie.

Je veux seulement énoncer le principe des belles découvertes électro-chimiques dues à M. Becquerel et qui ont trait à la chimie ; pour plus de détails, je renverrai aux ouvrages spéciaux qui ont été publiés sur ce sujet par l'éminent physicien et par son fils Edmond.

En suivant les indications historiques qui se trouvent dans les ouvrages de M. Becquerel, je rappellerai d'abord comment les réactions chimiques produites par l'électricité se sont introduites dans notre science.

Dans les travaux du dix-septième et du dix-huitième siècle, on ne trouve que des indications assez vagues sur les applications de l'électricité à la chimie.

Dès que la machine électrique fut découverte par Otto de Guericke en 1672, à Magdebourg, on enflamma par l'électricité l'alcool, l'éther et différentes substances organiques.

Le docteur Watson annonça en 1764 que, lorsque l'électricité traverse un fil de laiton suffisamment fin, l'alliage entre en fusion et brûle ensuite ; il constata l'oxydation des deux métaux constitutifs de l'alliage, le zinc et le cuivre.

En 1756, Franklin annonça qu'un fil de fer est rongé lorsqu'il est soumis à des étincelles répétées.

Priestley, dans son *Histoire de l'électricité*, dit que, par l'électricité, on peut faire virer au rouge les couleurs bleues des végétaux ; ce qui est dû certainement à une décomposition saline et à la mise en liberté d'un acide.

En 1770, Beccaria, en employant l'électricité, fait fondre le verre et le borax ; il révivifie les métaux de leurs oxydes et constate que les étincelles qui passent dans l'eau en dégagent des gaz : si Beccaria, au lieu de se contenter de constater le dégagement gazeux, eût étudié les deux gaz, il eût découvert, au moyen de l'électricité, la composition de l'eau.

En 1781, Cavendish détermine la composition de l'eau par la synthèse, en faisant détoner, par l'étincelle électrique, un mélange de deux volumes d'hydrogène et d'un volume d'oxygène.

À la même époque, Cavendish produit de l'acide nitrique et détermine sa composition en faisant passer des étincelles dans de l'air atmosphérique, en présence de l'eau rendue alcaline par la potasse.

Volta décrit son *eudiomètre* en 1781, et analyse, le premier, l'air atmosphérique, au moyen de l'hydrogène et de l'étincelle électrique.

C'est ainsi que la physique est arrivée à donner à la chimie un de ses instruments analytiques les plus précieux, l'eudiomètre : l'hydrogène est venu remplacer le bioxyde d'azote, qui jusqu'alors avait servi pour analyser les mélanges gazeux contenant de l'oxygène.

C'est avec l'eudiomètre qu'on a déterminé la composition d'un grand nombre de gaz composés.

Van Marum, en 1785, au moyen d'une grande machine électrique qui se trouve encore aujourd'hui au musée de Harlem, se livra à plusieurs expériences qui intéressent à la fois la physique et la chimie. Il enflamma l'amadou et la poudre ; il oxyda et volatilisa un grand nombre de métaux.

Van Marum reconnut le premier que l'*oxygène devient odorant* lorsqu'on le soumet à une série de décharges électriques : Van Marum constata en outre que les propriétés de l'oxygène, après cette action de l'électricité, sont profondément modifiées : car il peut oxyder le mercure à la température ordinaire, ce que l'oxygène ne fait pas.

Cette réaction fut étudiée ensuite par différents chimistes et principalement par Schœbein, qui admit que, sous l'influence de l'électricité, l'oxygène éprouvait une sorte de transmutation et se changeait en un corps nouveau, qui a été nommé *ozone*.

Dans un travail que j'ai publié sur ce sujet en collaboration avec M. Edmond Becquerel, nous avons démontré que l'interprétation de Schœbein ne pouvait pas être admise, que l'ozone était de l'oxygène modifié allotropiquement par

l'électricité, et que cette réaction curieuse était entièrement comparable aux transformations allotropiques qu'éprouvent par l'action de la chaleur un certain nombre de corps simples, tels que le soufre, le phosphore, le carbone, le silicium : M. de Marignac et M. de La Rive sont arrivés de leur côté aux mêmes résultats que nous.

En 1733, Dufay annonça l'existence de deux électricités, qu'il nomme vitrée et résineuse.

En 1746, la bouteille de Leyde est découverte par Cunéus de Leyde.

En 1746, Nollet entrevoit le pouvoir des pointes.

En 1750, Franklin établit nettement cette propriété et trouve le moyen de soutirer ainsi l'électricité des nuages; le même résultat est obtenu en France par Dalibard.

De 1785 à 1787, Coulomb pose les bases de la *statique électrique*; il introduit une précision mathématique dans les recherches sur l'électricité en découvrant les lois suivant lesquelles se font les attractions et les répulsions électriques.

A cette époque apparaissent trois savants qui créent l'électro-chimie : Galvani, Volta et Davy.

En 1782, Sulzer fit une expérience très intéressante, qui resta pendant longtemps comme oubliée et qui aurait dû amener plus tôt la découverte de la pile.

Il vit qu'en réunissant une lame de plomb et une lame d'argent séparées par la langue, on éprouvait une sensation acide et astringente comparable à celle que produirait une dissolution de sulfate de fer; ce sont les sels contenus dans la salive qui éprouvent, dans ce cas, une décomposition partielle.

Galvani, disséquant, en 1790, une grenouille placée près d'une machine électrique, observa que chaque fois qu'on tirait une étincelle et qu'on touchait la grenouille avec la pointe du scalpel, les muscles se contractaient vivement; c'est là l'observation fondamentale du galvanisme.

La contraction des muscles est produite par un effet de choc en retour : en armant de métaux différents tels que le zinc et le cuivre, les muscles et les nerfs d'un animal, Galvani produisit des contractions par le seul contact des métaux.

Galvani, pour expliquer ce phénomène, supposa qu'il existait une électricité propre aux animaux qui passait des nerfs aux muscles.

Il admettait que l'électricité était sécrétée dans le cerveau, que les muscles étaient le réservoir de cette électricité et que les nerfs étaient les conducteurs.

Cette théorie fut combattue par Volta, qui n'admit pas l'existence d'une électricité propre aux animaux, qui étaient de simples conducteurs.

C'est dans cette grande discussion que Volta exposa sa théorie de l'électricité produite, selon lui, par le contact.

Ce débat entre deux hommes de génie devint la cause d'une des plus grandes découvertes des sciences physico-chimiques, je veux parler de la découverte de la pile, qui fut faite par Volta en 1800.

Je n'ai pas à insister ici sur les dispositions de cet admirable instrument, qui sont décrites dans tous les ouvrages de physique, et je me contente de rappeler que c'est en appliquant la pile de Volta à l'étude des corps composés, que H. Davy arriva aux grandes découvertes chimiques que j'ai analysées précédemment.

C'est à cette époque qu'arrivent les beaux travaux de M. Becquerel sur l'électrochimie.

Le titre scientifique principal de M. Becquerel est d'abord d'avoir combattu avec succès la *théorie du contact* émise par Volta et acceptée par H. Davy, et d'avoir démontré tout le parti qu'on pouvait tirer des *actions électro-chimiques lentes*, pour engendrer des corps nouveaux, pour expliquer les actions chimiques qui se passent dans le sol et pour reproduire un grand nombre de nos minéraux.

C'est pour cet ensemble de découvertes que M. Becquerel reçut la médaille de Copley.

Dans ses nombreux mémoires, qu'il m'est impossible d'examiner en détail et dont je n'indiquerai ici que les résultats généraux, M. Becquerel a démontré que le dégagement de l'électricité est toujours la conséquence d'une action chimique ou d'une modification moléculaire des corps.

*Il a prouvé qu'on ne produit pas d'électricité avec rien, comme cela résulterait de la théorie du contact, mais que l'électricité dégagée est toujours le résultat d'un travail chimique ou mécanique : les plus petites forces agissant pendant un temps très prolongé produisent les effets les plus considérables.*

De grandes applications industrielles, telles que la galvanoplastie, la dorure et l'argenture, c'est-à-dire la précipitation des métaux par voie électrolytique, sont dues aux belles recherches d'hommes éminents tels que Volta, Davy, Becquerel, De la Rive, Jacobi.

La découverte des piles à courant constant appartient à M. Becquerel : on lui doit aussi le galvanomètre différentiel et la balance électrique; son thermomètre électrique lui a servi à déterminer les variations de la chaleur développée dans animaux et dans les plantes, ainsi que les changements de température qui s'opèrent dans les profondeurs du sol.

Je suis heureux de rappeler ici que quelques-uns des travaux de M. Becquerel sont continués aujourd'hui par son fils Edmond, qui est membre de l'Académie des sciences et dont les découvertes sur les autres parties de la physique sont si justement appréciées. Le petit-fils, Henri Becquerel, a été un des élèves les plus distingués de l'École polytechnique; sorti dans le corps des ponts et chaussées, il suit la voie qui lui a été si glorieusement tracée par son grand-père et par son père; il a déjà publié, sur la physique, plusieurs mémoires qui prouvent qu'il soutiendra dignement l'honneur de son nom.

Personne n'oubliera que le lieutenant Becquerel à l'âge de vingt-trois ans, portant en écharpe son bras droit cassé, marchait à la tête d'une colonne d'attaque à la prise de Tarragone; et qu'à quatre-vingt-dix ans il continuait encore ses beaux travaux sur la force électro-capillaire, dans le modeste laboratoire du Jardin des plantes.

#### THÉORIE ÉLECTRO-CHIMIQUE DE DAVY ET DE BERZÉLIUS.

Les travaux que je viens d'analyser, ont donné lieu à la théorie électro-chimique, qui a joué un rôle considérable dans notre science.

Cette théorie admise pendant longtemps par un grand nombre de savants est basée sur les principes suivants :

Deux corps qui se combinent se trouvent dans des états électriques opposés : l'un est électro-positif, l'autre est électro-négatif.

La combinaison chimique et l'énergie de cette combinaison sont déterminées par des tensions électriques opposées, qui donnent la mesure de l'affinité chimique.

La force qui préside aux attractions et aux répulsions électriques produit également les combinaisons chimiques.

Cette force s'exerce entre les plus petites particules des corps, entre les atomes.

La théorie électro-chimique ne s'applique pas seulement à la réunion de deux corps simples, mais aussi à la combinaison saline, c'est-à-dire à l'union de l'acide qui est électro-négatif avec la base qui est électro-positive.

On a admis pendant longtemps que, dans la combinaison saline, l'acide et la base paraissent conserver leur groupement primitif; car lorsqu'on soumet le sulfate de soude, par exemple, à l'action décomposante d'un courant électrique, l'acide sulfurique, c'est-à-dire l'élément électro-négatif, se rend au pôle positif, tandis que la soude, qui est l'élément électro-positif, se rend au pôle négatif.

Lorsqu'on décompose par la pile le sulfate de cuivre, si on trouve du cuivre au pôle négatif, c'est que l'oxyde de cuivre qui s'y rendait est réduit, disait-on, par l'hydrogène résultant de la décomposition de l'eau.

La théorie électro-chimique venait donc confirmer les opinions de Lavoisier sur la constitution des sels.

Des observations faites ultérieurement ont démontré qu'en présence du mercure, le sulfate de soude lui-même donne du sodium par la décomposition électrolytique : la décomposition électrolytique des molécules salines ne peut donc plus être invoquée pour confirmer la constitution dualistique des sels.

KLAPROTH, né à Berlin en 1743, mort en 1817.

Par le nombre de ses travaux et par leur importance, Klaproth peut être placé parmi les chimistes les plus distingués.

On lui doit la découverte de trois métaux, le zirconium, le titane et l'urane.

Il trouva le zirconium dans le jargon de Ceylan, le titane dans le schorl rouge et l'urane dans la pechblende.

C'est Klaproth qui fit connaître les principales propriétés du tellure et qui signala sa présence dans plusieurs minéraux.

Il a appliqué, avec le plus grand succès, son habileté de chimiste à l'analyse des minéraux : il a constaté la présence de la potasse dans un grand nombre de productions volcaniques, dans le grenat blanc et dans plusieurs autres minéraux.

Klaproth est donc un des représentants les plus éminents de cette école chimique dont les découvertes portent à la fois sur la chimie et sur la minéralogie.

BERTHOLLET, né à Talloire, près d'Annecy, le 9 décembre 1748, mort le 6 novembre 1822.

En traitant des doubles décompositions je ferai ressortir toute l'influence qu'a exercée, sur les progrès de la chimie, la publication de la *Statique chimique* de Berthollet.

Mais Berthollet occupe dans la science une place si élevée que je tiens à résumer ici la carrière scientifique de ce savant éminent.

Berthollet, comme tant d'autres chimistes, commença d'abord par se livrer aux études de médecine.

Un des premiers mémoires de Berthollet est celui dans lequel il démontra que l'acide sulfureux ne diffère de l'acide sulfurique que parce qu'il contient une plus grande quantité de soufre.

Pendant longtemps Berthollet resta partisan de la théorie de Stahl sur le phlogistique, et ne se rendit aux idées de Lavoisier qu'en 1785, dans un mémoire qu'il publia sur l'acide muriatique oxygéné.

S'il était utile de démontrer encore une fois tout le mérite des conceptions de Lavoisier, il suffirait de rappeler qu'il a fallu des années au grand réformateur scientifique pour faire adopter ses idées à des hommes tels que Berthollet.

Berthollet annonça en 1787 que l'acide prussique retiré du bleu de Prusse ne contenait pas d'oxygène; ce sont les travaux de Davy, d'Ampère, et c'est surtout la grande découverte du cyanogène par Gay-Lussac qui ont établi plus tard la constitution de l'acide prussique telle que Berthollet l'avait indiquée. En 1796, Berthollet avait dit également que l'acide sulfhydrique n'était pas oxygéné: ce fait, que tous les travaux ultérieurs ont confirmé, a été contesté pendant longtemps par les chimistes: Berthollet a donc souvent, dans ses travaux, devancé son temps.

Une des découvertes capitales de Berthollet se rapporte à l'analyse de l'ammoniaque; c'est le 11 juin 1785 que Berthollet démontra la constitution véritable de l'ammoniaque, en prouvant que le gaz ammoniac était formé de un volume d'azote et de trois volumes d'hydrogène; il montra en outre que l'ammoniaque était un produit constant de la décomposition des matières organiques azotées.

Cette découverte ajoutée à celle de Cavendish, qui établissait la constitution de l'acide nitrique, complétait les principes généraux de la nouvelle chimie.

Cavendish, annonçant sa découverte à Berthollet, reçut immédiatement de Berthollet une lettre qui lui faisait part de ses belles observations sur l'ammoniaque.

Ces grandes découvertes, qui devaient être suivies de tant d'autres, appelaient nécessairement Berthollet dans ce grand congrès scientifique dont le but était de fixer notre nomenclature chimique.

En 1781, Berthollet fut élu membre de l'Académie des sciences à la place de Bucquet et de préférence à Fourcroy: il n'eut pas le même succès au Jardin des plantes; car en 1784 Buffon lui préféra Fourcroy pour la chaire de chimie laissée vacante par la mort de Macquer; et cependant, au point de vue du mérite scientifique, aucune comparaison ne peut être faite entre Berthollet et Fourcroy.

A cette époque Berthollet entreprit ses belles expériences sur le blanchiment des étoffes par le chlore en mettant à profit les observations de Scheele, qui, après avoir découvert le chlore, avait reconnu que ce corps détruisait les couleurs végétales. Ce blanchiment par le chlore fut appelé *blanchiment berthollien*; c'est la seule récompense que Berthollet ait tirée de cette découverte qui a fait la fortune de tant d'industriels.

Les Anglais qui, les premiers, la mirent en pratique, voulaient lui marquer leur

reconnaissance par des présents : Berthollet n'accepta qu'un morceau de toile blanchie par son procédé.

En étudiant les propriétés du chlore, Berthollet fit la découverte de l'acide chlorique : on sait que le chlorate de potasse reçoit aujourd'hui de nombreuses applications ; on a voulu le substituer au nitre dans la fabrication de la poudre, mais cette composition est dangereuse ; un essai de fabrication de la poudre au chlorate de potasse fut fait à Essonne, le choc des pilons fit détoner le mélange ternaire, le moulin sauta et plusieurs ouvriers furent tués. Aujourd'hui le chlorate de potasse est employé dans la composition de certaines poudres brisantes.

On doit à Berthollet la découverte d'un corps plus dangereux encore que la poudre au chlorate de potasse, c'est l'*argent fulminant*, qu'il obtint en faisant agir l'ammoniaque sur l'oxyde d'argent.

En 1790, Berthollet publia son ouvrage sur les matières colorantes, sur la teinture et sur les mordants : ce livre a rendu à l'industrie les plus grands services en apprenant surtout comment certains corps colorés, comme le bleu de Prusse, peuvent être appliqués sur les laines et la soie.

Lorsque nos armées eurent à lutter contre l'étranger, c'est à Berthollet et à Monge, son ami, qu'on s'adressa pour fabriquer et purifier le salpêtre qui entraît dans la composition de la poudre.

Toutes ces découvertes avaient mis Berthollet en grande réputation ; il avait donné quelques leçons de chimie au général en chef de l'armée d'Italie, qui lui fit confiance de son expédition en Égypte et lui demanda de l'accompagner et de choisir les savants éminents qui pourraient le seconder dans son entreprise.

C'est pendant cette célèbre expédition que Berthollet donna la théorie de la formation du natron, qui, d'après lui, prend naissance dans l'infiltration du chlorure de sodium à travers les couches poreuses de carbonate de chaux.

En 1803, Berthollet publia son grand ouvrage de *Statique chimique*, qui fait époque dans l'histoire de la science.

Qu'il me soit permis de dire ici, en terminant ce résumé de la vie scientifique de Berthollet, que cet illustre savant était le meilleur des hommes, mais en même temps un homme d'un grand courage.

Il a plusieurs fois exposé sa vie en exécutant des expériences dangereuses qui devaient profiter à la science ; il a défendu des innocents qu'on accusait à tort d'avoir introduit des poisons dans les liqueurs spiritueuses, et dans des conditions où cette défense compromettait la vie de l'avocat ; il affronta les plus grands dangers pour sauver les parcs de Sceaux et de Versailles ; pendant l'expédition d'Égypte il brava la peste pour remonter l'énergie des troupes : Monge et lui se montraient partout ; on était si habitué à prononcer ensemble ces deux noms que les soldats croyaient qu'ils n'en faisaient qu'un ; lorsqu'il se présentait quelques difficultés, le général Bonaparte disait toujours : *Je demanderai à Berthollet*.

Les grandeurs n'avaient modifié en rien la bonté et la simplicité de Berthollet. Ses élèves l'adoraient ; il les dirigeait dans leurs travaux, et j'ai entendu dire bien souvent à Gay-Lussac et à Thenard que les avis si précieux de Berthollet leur avaient été d'un grand secours dans leurs recherches.

C'est à Arcueil, dans la maison de Berthollet, à côté de celle de Laplace, que se



tenait cette fameuse *Société d'Arcueil* fondée par les deux grands savants et qui attirait les hommes éminents de l'époque.

A cette époque, les jeunes savants trouvaient à Arcueil des conseils bienveillants et des encouragements dans leurs travaux : ce patronage dû à deux hommes de génie a exercé une influence incontestable sur les progrès de la science ; je suis heureux de dire que cette tradition ne s'est pas perdue et qu'elle a été continuée pendant de longues années par notre éminent maître M. Thenard (1).

Il serait bien à désirer que ce patronage des maîtres envers leurs élèves existât toujours : il développerait bien des vocations scientifiques et adoucirait les déboires et les découragements que le jeune savant éprouve souvent à ses débuts.

#### Gay-LUSSAC.

Gay-Lussac est né à Saint-Léonard, près Linnoges, le 8 novembre 1778 ; il est mort à Paris le 9 mai 1850.

Élève distingué de l'École polytechnique, il est sorti comme ingénieur dans les premiers rangs du service des ponts et chaussées ; mais sa vocation pour les sciences, qui s'est montrée de bonne heure, l'a heureusement détourné de la carrière administrative et de celle des travaux publics.

Berthollet, qui fut son maître, le chargea un jour d'exécuter une expérience qu'il croyait importante et qui devait confirmer ses vues. Le jeune chimiste, avec une franchise et une sûreté de vue qui caractérisent le vrai savant, déclara à son maître que l'expérience lui donnait tort.

Berthollet, dont les sentiments élevés ne se sont jamais démentis, loin d'exprimer la moindre contrariété, dit au jeune Gay-Lussac : « Mon ami, j'aime votre franchise ; votre destinée est de faire de la science », et il le fit nommer immédiatement répétiteur à l'École polytechnique ; il le fixa ensuite près de lui à Arcueil, où Berthollet préparait son bel ouvrage de la *Statique chimique*. Laplace prenait part aux entretiens chimiques du maître et de l'élève. Ce fut sous l'influence de ces deux grands savants que le génie de Gay-Lussac prit tout son développement.

Ils engagèrent d'abord Gay-Lussac vers ce champ de recherches commun à la physique et à la chimie qui a été cultivé, après lui, avec tant de succès par Dulong, Ebelmen, Regnault et par plusieurs autres savants éminents.

C'est en suivant cette direction que Gay-Lussac publia d'abord son premier mémoire sur la dilatation des gaz et des vapeurs et sur un grand nombre de questions qui intéressent à la fois le physicien et le chimiste, telles que le perfectionnement des baromètres et des thermomètres, la tension des vapeurs, leur mélange avec les gaz, l'appréciation de leur densité, l'évaporation, l'hygrométrie, la mesure des effets capillaires.

(1) Gay-Lussac et Thenard m'ont honoré de leur bienveillance et de leur amitié ; ils m'ont encouragé dans mes débuts. J'ai été le préparateur de Thenard ; Gay-Lussac m'a confié son cours du Jardin des Plantes ; je considère ces deux grands chimistes comme mes maîtres.

On comprend donc avec quel bonheur j'analyserai ici leurs découvertes qui occupent, dans l'histoire de la chimie, une place si considérable.

Dans la célèbre ascension aérostatique qu'il fit en 1803, et dans laquelle il s'éleva jusqu'à la hauteur de 7000 mètres, la plus grande que l'homme ait jamais atteinte, Gay-Lussac développa tous ses talents de physicien et de chimiste.

On avait annoncé que la force magnétique cessait d'agir hors du contact de la masse terrestre; Gay-Lussac prouva, par ses observations, la persistance de la force magnétique; il analysa l'air qu'il avait recueilli dans ces hautes régions atmosphériques, et démontra, par des analyses rigoureuses, que cet air présentait la même composition que celui qui se trouvait à la surface de la terre. Gay-Lussac donnait ainsi la solution d'un des problèmes les plus intéressants de la physique du globe. Il fit en outre une série de déterminations importantes sur le décroissement régulier des pressions, des températures et de l'humidité atmosphériques dans tout l'intervalle de hauteur qu'il avait parcouru.

Au point de vue de la physique, on peut dire que Gay-Lussac s'est toujours montré un expérimentateur très ingénieux et d'une grande exactitude. Mais on sait que dans les sciences d'expérience et d'observation l'exactitude n'est que relative, et dépend des appareils et des moyens d'expérimentation dont le savant peut disposer: ainsi le coefficient de dilatation des gaz permanents et des vapeurs trouvé par Gay-Lussac est plus exact que celui de Dalton, mais il ne représente pas encore la réalité. On a pu croire à une certaine époque qu'il était pareil pour tous ces fluides, tandis qu'il est sensiblement différent. On l'a supposé constant pour chacun d'eux, tandis qu'il varie avec les pressions et les températures.

Ces découvertes complémentaires de la science moderne exigeaient des appareils que Gay-Lussac ne possédait pas.

On doit à Gay-Lussac des découvertes chimiques qui le placent incontestablement au premier rang des chimistes.

Tous les travaux chimiques de Gay-Lussac, même ses notes, ont une importance considérable; ses découvertes seront exposées avec détail dans notre Encyclopédie; je ne peux ici qu'analyser les principales.

Je rappellerai d'abord le travail qu'il publia en commun avec de Humboldt dans lequel les deux savants déterminent la composition de l'eau en volumes.

Ce mémoire devait faire découvrir à Gay-Lussac, quatre ans après, c'est-à-dire en 1808, *sa loi des volumes*, qui présente en chimie une si grande importance, et que l'on peut énoncer de la manière suivante: *Lorsque deux gaz se combinent, leurs volumes ont entre eux des rapports numériques simples; le volume du composé qu'ils forment étant considéré à l'état de gaz, présente aussi un rapport simple avec la somme des volumes des gaz qui sont entrés dans la combinaison.*

Par cette grande découverte, Gay-Lussac appliquait aux gaz la simplicité de combinaison que Dalton avait découverte pour les autres corps; mais il n'a pas été plus loin.

En parlant de la loi des volumes, Biot a dit avec raison qu'il ne faut pas mettre à la charge de Gay-Lussac les systèmes que l'on a voulu y rattacher, car il ne les a jamais acceptés: les spéculations hypothétiques répugnaient souverainement à la nature de son esprit.

On doit à Gay-Lussac les travaux suivants :

Des observations sur l'action que le chlore exerce sur la cire ; en démontrant que dans ce cas le chlore se fixe dans la cire, et qu'il remplace l'hydrogène éliminé, Gay-Lussac présentait déjà, en chimie organique, le grand phénomène *de la substitution* ;

Un travail dans lequel il décrit, avec Welter, l'acide hyposulfurique ;

Un mémoire sur la fermentation, où l'on trouve le fait suivant, qui est capital pour la théorie de cette réaction : *le jus de raisin ne fermente que lorsqu'il reçoit l'influence de l'air atmosphérique* ;

Des observations sur la cristallisation des différents aluns ; Gay-Lussac a démontré dans ce travail qu'un cristal d'alun ordinaire placé dans des dissolutions d'aluns différents, *augmente de volume sans changer de forme* : cette observation capitale devait mettre sur la voie de l'isomorphisme ;

Un mémoire sur la constitution des ferrocyanures ; c'est dans ce travail que Gay-Lussac a donné des idées précises sur les radicaux organo-métalliques, sur la polyatomicité et la polymérie ;

Un travail sur l'acide fulminique, en collaboration avec Liébig ;

Des publications sur la capacité de saturation, sur les affinités chimiques, sur les différences d'affinité pour les acides des oxydes d'argent et de cuivre ;

Des instructions précieuses sur la fabrication du salpêtre ; sur l'aréomètre à nitre ; sur le degré de pureté du salpêtre raffiné ; sur l'analyse de la poudre ; sur l'analyse d'un mélange de chlorure de sodium et de potassium ;

Les procédés d'analyses volumétriques qui rendent de si grands services à la science et à l'industrie, et qui sont connus sous les noms d'*alcalimétrie*, de *chlorométrie* et d'*analyse des alliages d'argent par voie humide*.

C'est en partant d'une idée qu'avait eue Descroizilles de substituer, dans l'essai des alcalis du commerce, les volumes aux poids, que Gay-Lussac est arrivé à la *détermination alcalimétrique*, qui est aujourd'hui généralement adoptée.

La *chlorométrie* basée sur l'action du chlore sur l'acide arsénieux et l'emploi du sulfate d'indigo, pour reconnaître le terme de la décomposition, est aussi une opération analytique des plus ingénieuses qui est due à Gay-Lussac.

Quant à l'essai des alliages d'argent par la voie humide basé sur l'emploi des liqueurs titrées de sel marin, on peut dire que, par cette découverte si remarquable, Gay-Lussac a donné à l'art de l'essayeur une simplicité et une précision qui lui faisaient défaut.

Gay-Lussac rendit un service de même nature au commerce et à l'État par son invention de l'alcoolomètre centésimal. On sait que cet instrument précieux, avec les tables qui l'accompagnent, permet d'évaluer avec une grande rigueur la proportion d'alcool qui existe dans les liquides spiritueux.

Le nom de Gay-Lussac se trouve lié encore à un des perfectionnements les plus considérables qui aient été introduits dans la fabrication de l'acide sulfurique.

Avant lui, les fabricants d'acide sulfurique faisaient une perte considérable de composés nitreux qui se dégageaient à l'extrémité de leurs chambres de plomb ;

ils altéraient la santé des ouvriers, nuisaient à la végétation qui avoisinait les usines et déterminaient une consommation inutile de nitrate de soude.

Gay-Lussac eut l'idée de placer à l'extrémité des chambres de plomb une colonne contenant du coke qui se trouve constamment imprégné d'acide sulfurique d'une certaine concentration : c'est cet appareil qui porte le nom de *colonne Gay-Lussac*.

Les gaz nitreux, avant de s'échapper dans la cheminée, sont obligés de traverser la *colonne Gay-Lussac* et se trouvent arrêtés et condensés par l'acide sulfurique qui les absorbe.

Cet acide sulfurique nitreux, par une disposition très simple, revient en tête de l'appareil, et peut contribuer à la fabrication de l'acide sulfurique, en cédant une partie de son oxygène à l'acide sulfureux.

J'arrive actuellement aux découvertes chimiques de Gay-Lussac que je considère comme étant de premier ordre.

Je citerai d'abord cet ensemble d'admirables travaux que Gay-Lussac et Thenard ont publiés sous le titre de *Recherches physico-chimiques*.

En s'appuyant sur les belles observations de Berzélius et d'Illizinger, qui démontrent le pouvoir du courant voltaïque pour désunir les éléments des corps composés, Davy venait de faire en 1807 sa *grande découverte des métaux alcalins* ; il avait obtenu ces métaux, mais en petite quantité, en décomposant les alcalis par la pile.

Gay-Lussac et Thenard trouvèrent un *procédé chimique* qui permettait d'obtenir ces métaux en quantité beaucoup plus considérable que par la pile, d'étudier toutes leurs propriétés, et de les employer alors pour opérer des décompositions chimiques.

Le procédé de Gay-Lussac et Thenard consiste à faire arriver sur du fer chauffé au rouge les hydrates en fusion de potasse ou de soude ; dans ce cas, l'oxygène se combine au fer : les métaux alcalins qui se trouvent ainsi isolés se volatilisent et se condensent dans de l'huile de pétrole.

C'est avec le potassium, préparé par leur nouvelle méthode, que Gay-Lussac et Thenard purent mettre en liberté le radical de l'acide borique, auquel ils donnèrent le nom de *bore*. Davy avait de son côté aperçu des indices évidents, mais presque insaisissables, de décomposition de l'acide borique par les métaux alcalins ; la petite quantité de métaux alcalins dont il pouvait disposer l'avait empêché de continuer et de compléter ses recherches.

Le grand mérite de la méthode de Gay-Lussac et Thenard, pour la décomposition des alcalis par un procédé chimique, est d'avoir donné aux expérimentateurs une quantité de ces métaux suffisante pour isoler d'autres métaux, tels que l'aluminium, le magnésium, et d'employer les métaux alcalins comme réactifs, en raison même de leur grande affinité pour l'oxygène.

A cette époque une discussion s'établit entre Gay-Lussac, Thenard et Davy, sur la priorité de la découverte du bore : cette lutte toute courtoise tourna, comme cela devait être, au profit de la science.

La discussion porta d'abord sur la nature même des métaux découverts par Davy : le chimiste anglais considérait les nouveaux métaux comme des corps

simples, tandis que pour les chimistes français ces corps étaient des hydrures d'oxydes. On sait que c'est l'opinion de Davy qui a prévalu.

Une controverse, presque de même nature, s'éleva à l'occasion des faits qui se présentent, lorsque les métaux agissent sur les deux gaz que l'on appelait alors l'acide muriatique (HCl) et l'acide muriatique oxygéné (chlore).

Cette discussion célèbre, qui eut lieu entre les trois grands chimistes anglais et français, fit connaître la véritable constitution du corps que l'on appelait alors l'acide muriatique oxygéné. On sait aujourd'hui que ce corps n'est pas composé, et qu'on doit l'envisager comme un corps simple; il a reçu le nom de *chlore*.

Biot, ayant à porter un jugement sur cet important débat scientifique, s'exprime de la manière suivante :

« Après une concurrence de recherches expérimentales variées, des deux côtés, avec une égale persévérance, Gay-Lussac et Thenard aperçurent que l'on pouvait éluder la difficulté en intervertissant les relations théoriques de l'acide muriatique et de l'acide muriatique oxygéné; c'est-à-dire en considérant celui qu'on appelle oxygéné comme une substance simple qui, par sa combinaison avec l'hydrogène, formait l'acide, c'est-à-dire l'acide chlorhydrique. L'initiative du doute et l'énoncé de l'alternative appartiennent par leur date aux deux chimistes français, comme Davy l'a reconnu lui-même. »

Gay-Lussac et Thenard ont consigné, en outre, dans leurs recherches physico-chimiques, plusieurs autres découvertes importantes, telles que celles des acides fluorhydrique et fluoborique, et une méthode nouvelle d'analyse élémentaire des substances organiques.

C'est en brûlant les matières organiques avec du chlorate de potasse, et en leur fournissant ainsi l'oxygène qui est utile pour les transformer en eau et en acide carbonique, que Gay-Lussac et Thenard sont arrivés, les premiers, à faire des analyses d'un grand nombre de corps organiques qui, par leur exactitude, n'ont jamais été dépassées par d'autres déterminations.

Plus tard, Gay-Lussac proposa de remplacer, dans les analyses organiques, le chlorate de potasse, dont l'emploi présente des difficultés, par de l'oxyde de cuivre, qui produit une combustion lente et régulière. Ce procédé de Gay-Lussac est adopté aujourd'hui par tous les chimistes.

On connaît les services que l'analyse élémentaire des substances organiques a rendus à la science; on peut dire que, sans elle, la chimie organique n'existerait pas; on ne saurait donc attacher trop d'importance à la découverte de Thenard et de Gay-Lussac.

Gay-Lussac donna un exemple pratique de la loi des volumes qu'il avait découverte, en montrant qu'elle peut servir à calculer la densité des vapeurs des corps non vaporisables.

Il eut la hardiesse, comme dit Biot, en se fondant sur sa loi des volumes, d'en conclure la densité que devait avoir la vapeur de carbone, en l'inférant de la composition en volumes que devait avoir l'acide carbonique.

Tout en reconnaissant que la certitude de ce genre d'induction n'est pas absolue, il faut dire que, d'après le principe général de la loi, si le nombre représentatif de la densité de la vapeur de carbone auquel on est conduit, n'est

pas le véritable, il en sera toujours approximativement un multiple simple, ce qui permet de l'introduire dans la série des combinaisons, sans dénaturer leurs relations essentielles.

Cette extension donnée par Gay-Lussac à la théorie des proportions définies a été féconde dans les recherches chimiques. Gay-Lussac se servit de cette méthode, c'est-à-dire de la loi des volumes, pour conclure, par induction, la densité de vapeur de l'iode, que l'on ne connaissait pas encore et qui fut ensuite vérifiée par une détermination directe.

La découverte de l'iode, faite en 1813 par Courtois, donna l'occasion à Gay-Lussac de faire, sur ce nouveau corps simple, un beau travail dans lequel les caractères et la composition de l'iode et de ses dérivés sont déterminés avec une précision admirable.

Je n'insisterai pas ici sur les discussions qui ont eu lieu entre Gay-Lussac et Davy sur la priorité des découvertes relatives à l'iode, et dans lesquelles on voit Davy adresser à la Société royale de Londres son premier mémoire daté de Paris, le second de Florence et le troisième de Rome, pendant que Gay-Lussac trace de main de maître, pendant les sept premiers mois de l'année 1814, l'histoire complète de l'iode et de ses principaux composés.

Gay-Lussac suit l'iode dans toutes ses combinaisons acides, salines et même étherées; étant parvenu à extraire l'acide iodique des iodates, il retire par le même procédé l'acide chlorique des chlorates; il fait connaître la composition des principaux corps contenant de l'iode en poids et en volume.

Ce travail sur l'iode a pu recevoir quelques extensions dues aux progrès de la science, mais les déterminations données par le grand chimiste sont restées telles qu'il les avait données.

Dans l'année 1815, Gay-Lussac mit le sceau à sa réputation de chimiste par sa plus grande découverte, qui est celle du cyanogène.

Je ne connais pas, en chimie, de découverte plus importante que celle du cyanogène; c'est elle qui place Gay-Lussac, comme H. Davy l'a dit, à la tête des chimistes français; par son importance, son originalité et ses conséquences, elle peut être comparée à celles de l'oxygène et du chlore.

Gay-Lussac a eu le mérite non seulement de découvrir le cyanogène, mais aussi d'en faire connaître toutes les propriétés et de tracer son histoire d'une manière complète.

On sait qu'il n'en fut pas de même pour la découverte de l'oxygène et celle du chlore.

Les savants qui ont découvert ces deux gaz ne sont pas ceux qui en ont fait connaître les propriétés; si l'oxygène a été découvert par Priestley, c'est Lavoisier qui nous a montré le rôle que l'oxygène joue dans les réactions chimiques et dans les phénomènes naturels.

Quant au chlore, dont on doit la découverte à Scheele, sa nature véritable a été établie, comme on le sait, par Davy, par Gay-Lussac et par Thenard; il a fallu ensuite de nombreux travaux pour en compléter l'histoire.

La découverte du cyanogène appartient donc entièrement à Gay-Lussac; en prouvant que le cyanogène est *un métalloïde composé*, qui doit être placé à côté du chlore, Gay-Lussac a fait une découverte qui, par son originalité et par l'influence qu'elle a exercée sur les progrès de la science, ne peut être comparée à aucune autre.

Si en effet le cyanogène, qui est un *azoture de carbone*, agit dans toutes ses réactions comme le chlore, le brome, l'iode, n'est-on pas en droit de supposer que l'on décomposera un jour les métalloïdes et les métaux que nous considérons jusqu'à présent comme des corps simples?

En faisant en outre la découverte d'un *radical composé* qui contient deux des éléments qui constituent les molécules organiques, le carbone et l'azote, Gay-Lussac a introduit dans la science cette idée *des radicaux composés*, qui est aujourd'hui la base de la chimie organique.

Si Liebig a pu dire que la chimie organique est la science des radicaux composés, c'est qu'il savait, depuis la découverte de Gay-Lussac, qu'il existait des radicaux que l'on pourrait isoler et qui, dans la chimie organique, jouent le même rôle que les métalloïdes et les métaux dans la chimie minérale.

*Par la découverte du cyanogène, Gay-Lussac est donc le fondateur principal de la chimie organique.*

Pour compléter ce que j'avais à dire de Gay-Lussac, on permettra à celui qui fut son préparateur, son suppléant et son successeur au Muséum de donner ici quelques détails sur son enseignement.

Gay-Lussac a été un professeur admirable et un modèle qu'on ne saurait trop imiter.

Son enseignement était remarquable par la clarté, la profondeur des vues et la justesse dans la discussion des faits qu'il soumettait à ses auditeurs.

Il n'introduisait jamais dans son cours des considérations théoriques contestables.

Il considérait ce moyen de succès comme indigne de lui et comme étant de nature à fausser l'esprit des élèves; il a souvent attiré au Muséum plus de 1200 élèves.

Il commençait toujours ses leçons de l'École polytechnique par quelques conseils qu'il donnait aux élèves sur la manière de suivre un cours de chimie et de prendre des notes; il leur recommandait bien de n'écrire que les points importants, mais de rédiger ensuite le cours en entier; il considérait cette rédaction comme *la digestion nécessaire de l'enseignement*; les élèves de l'école se gardaient bien de manquer à cette recommandation, car le cours de Gay-Lussac était un véritable ouvrage de chimie; tout était à prendre; plusieurs élèves de l'École polytechnique ont conservé cette rédaction, comme un souvenir précieux du grand chimiste et de l'éminent professeur.

On a dit souvent que Gay-Lussac avait un caractère froid et peu sociable: c'est une erreur; il a toujours été pour ses amis d'un dévouement absolu, et dans les relations sociales d'une sûreté à toute épreuve.

Cette apparence de froideur, chez Gay-Lussac, était due à une excessive timidité qu'il a conservée toute sa vie.

Lorsqu'il faisait chaque année sa première leçon à l'École polytechnique, je l'ai toujours vu entrer dans l'amphithéâtre avec une émotion qu'il ne pouvait pas dissimuler.

La voix était faible d'abord, mais il s'animait bientôt ; il devenait alors véritablement éloquent, surtout lorsqu'il avait à exposer les grandes découvertes de la chimie, telles que celles de Davy, qui avait été cependant son adversaire scientifique.

Gay-Lussac a toujours été d'une justice absolue dans ses jugements scientifiques ; le charlatanisme seul de certains savants excitait chez lui une indignation qu'il ne cachait pas ; il n'éprouvait d'embarras dans son enseignement que lorsqu'il avait à décrire ses propres travaux, dont il se gardait bien de faire connaître l'auteur ; dans son cours, Gay-Lussac n'a jamais prononcé son propre nom.

En résumé, Gay-Lussac a été un grand physicien, un grand chimiste et un professeur de premier ordre ; il a fait avancer l'industrie par ses découvertes . Il a conservé la plus grande simplicité au milieu des grandeurs qu'il n'a jamais cherchées et pour lesquelles il avait une sorte d'aversion ; il m'a dit bien souvent qu'il regrettait le temps que la Chambre des députés ou celle des pairs lui faisait perdre : un chimiste, selon lui, ne devrait jamais quitter son laboratoire.

Je n'ai donné ici qu'une idée bien incomplète des travaux de Gay-Lussac, qui se suivent presque sans interruption dans les *Annales de chimie*, pendant trente ans, et dans lesquels on trouve toujours les qualités distinctives d'un esprit à la fois élevé et sévère, qui reste dans l'expression stricte des faits ; ses principaux mémoires, tels que ceux sur l'iode et le cyanogène, sont caractérisés par une remarquable application de toutes les connaissances de la chimie et de la physique, accompagnée d'une sûreté de jugement et d'une finesse de tact qui ne laissent rien à désirer.

Toutes les notes, tous les mémoires de Gay-Lussac présentent les qualités bien rares que je viens de faire ressortir ; on les reconnaît immédiatement sans qu'ils fussent signés. Comme professeur de chimie et de physique, il porta toujours, dans son enseignement comme partout ailleurs, la dignité simple de son caractère et de ses manières, avec la droiture, la justesse d'appréciation qui étaient habituelles à son esprit.

Lorsqu'il s'est occupé d'industrie, il a voulu en même temps faire avancer la science ; il n'aurait jamais vanté une invention dont le succès ne lui aurait pas paru assuré scientifiquement ; c'était toujours le même homme dans une autre sphère.

Gay-Lussac était dans ses manipulations d'une adresse remarquable et dans ses expériences d'un courage qui allait quelquefois jusqu'à l'imprudence ; il a été plusieurs fois blessé en étudiant les propriétés des métaux alcalins.

Son plus grand désir était, à la fin de sa vie, de retourner à sa campagne de Saint-Léonard, et de reprendre ses anciens travaux, dans un laboratoire qui avait été construit sur ses plans.

Avant de partir il voulut examiner, au Muséum, les propriétés d'un mélange gazeux formé d'oxygène et d'un carbure d'hydrogène ; une violente explosion se produisit, et Gay-Lussac fut blessé d'une manière grave ; cet accident a certainement abrégé sa vie en développant une maladie de cœur déjà ancienne.



Tel fut le grand savant que Davy a considéré avec raison comme le premier des chimistes français; aussi nous, les élèves et les admirateurs de Gay-Lussac, avons-nous été bien touchés des paroles si belles et si justes que l'éminent physicien, Becquerel père, a prononcées sur la tombe de Gay-Lussac et que je demande à reproduire ici :

« Simple, modeste, bienveillant ami; son caractère offrait à la fois la plus aimable douceur et la plus grande fermeté; sa probité scientifique se retrouvait dans toutes les affaires de la vie; ennemi de l'intrigue, il prenait part à tout ce qui pouvait accroître la fortune de la France : les honneurs, les titres, les distinctions de tout genre qui lui furent prodigués, n'altérèrent jamais la noble simplicité de son esprit. Homme d'un caractère antique, plein de franchise et de droiture, d'une constance inébranlable en amitié, il restera comme un vrai type du savant qui comprend sa mission ici-bas, travaille avec ardeur aux progrès de la philosophie-naturelle, agrandit le cercle de nos connaissances, enrichit le patrimoine de l'humanité et laisse dans la mémoire des peuples un souvenir impérissable d'estime et de reconnaissance. »

J'ajouterai, avec tristesse, que Gay-Lussac n'a pas encore sa statue !

THENARD, né le 4 mai 1777 à La Louptière, petit village du département de l'Aube,  
mort le 21 juin 1857.

Thenard, fils d'un modeste agriculteur, a eu tous les honneurs que la science peut donner; il a été membre de l'Académie des sciences et de toutes les académies étrangères, professeur à l'École polytechnique, à la Sorbonne et au Collège de France, baron, député, pair de France, chancelier de l'Université, grand officier de la Légion d'honneur, etc., etc.

Toutes ces grandeurs n'ont jamais altéré la bienveillance de Thenard envers les jeunes savants, auxquels il a toujours porté un intérêt réellement paternel.

Son premier mémoire remonte à l'année 1799; son dernier est de 1856; il a été publié par MM. Thenard père et fils; Thenard a eu la grande satisfaction d'assister aux débuts si brillants et aux succès de son fils Paul, qui, par ses découvertes sur l'hydrogène phosphoré liquide, sur les bases organiques phosphorées, sur les points les plus importants et les plus difficiles de la chimie agricole, a soutenu si dignement l'éclat d'un grand nom scientifique et a été nommé, encore jeune, membre de l'Académie des sciences.

Avant de faire ressortir les grandes découvertes de Thenard, celles qui le placent au premier rang des chimistes, je dois dire d'abord que Thenard, comme presque tous les chimistes éminents, n'a pas concentré ses travaux sur une partie limitée de la science; ses observations ont porté sur la chimie générale et sur différents points de la chimie minérale et organique.

C'est ce que démontrent les titres de quelques-uns des mémoires publiés par Thenard et que je reproduis ici :

Recherches sur le phosphore, le nickel et ses composés, les alliages d'étain et d'antimoine, les sulfures d'arsenic jaune et rouge, l'acide nitrique, l'oxydation

des métaux et particulièrement celle du fer, les oxydes de cobalt, le gaz ammoniac, les sulfures, les hyposulfates, les phosphates à base de soude et d'ammoniaque, la liqueur fumante de Cadet, les tartrates, la fermentation vineuse, le camphre artificiel, l'alcool et les principaux éthers, l'action du chlore et des chlorures métalliques sur l'alcool, les combinaisons des acides avec les substances organiques, la coagulation de l'albumine, la bile, les calculs biliaires, la sueur, les acides du lait et de l'urine, la lumière produite par la compression de l'air ou de l'oxygène dans un corps de pompe et qui résulte de la combustion de l'huile qui graisse le piston, la présence de l'arsenic dans les eaux de Saint-Nectaire, la découverte de l'acide sébacique dans la distillation des graisses.

L'industrie est redevable à Thenard du composé de phosphate de cobalt et d'alumine connu sous le nom de *bleu Thenard*, et de l'épuration des huiles grasses par l'acide sulfurique, du briquet sulfurique, du principe de la fabrication de la céruse de Clichy.

Il publia plusieurs mémoires en collaboration avec plusieurs savants :

Avec Fourcroy il étudia divers sels de mercure ;

Avec Dulong il détermina les limites d'action des corps qui peuvent faciliter la combinaison des fluides élastiques ;

Avec Biot il fit l'analyse comparative de l'arragonite et du spath d'Irlande ;

Avec Roard il publia des considérations importantes sur les mordants en teinture et les propriétés des aluns ;

Avec Darcey un travail sur les corps gras considérés comme hydrofuges ;

Avec Dupuytren et Chaussier des observations curieuses sur l'action que l'acide sulfhydrique exerce sur les animaux.

Mais de toutes ces collaborations, la plus importante par ses résultats scientifiques est celle qui eut lieu entre Gay-Lussac et Thenard, et qui a été publiée par les auteurs sous le titre de *Recherches physico-chimiques*.

*Berthollet, rendant compte de ces travaux à l'Académie, a dit qu'ils semblaient constituer une science particulière élevée sur l'ancienne physique et sur l'ancienne chimie.*

J'ai déjà parlé des *Recherches physico-chimiques* en résumant les travaux de Gay-Lussac ; je compléterai ici cette analyse par quelques détails sur les grandes découvertes consignées dans ce bel ouvrage, qui fait époque en chimie.

Les auteurs commencent d'abord par signaler les causes qui font varier l'énergie d'une pile et montrent que son action est beaucoup plus prononcée sur l'eau acidulée que sur l'eau pure.

Ils déterminent ensuite les proportions d'hydrogène et d'ammoniaque contenues dans les hydrures ammoniacaux de mercure ou de mercure et de potassium, récemment découverts par Seebeck.

On leur doit la méthode qui permet de préparer chimiquement et facilement les métaux alcalins que Davy venait de découvrir.

On sait que la méthode de Thenard et Gay-Lussac consiste à décomposer au rouge les hydrates alcalins par le fer ; plus tard le fer fut remplacé par le charbon.

Cette préparation facile des métaux alcalins leur permit d'étudier l'action de ces métaux sur l'air, sur l'eau, sur les oxydes métalliques ; ils obtinrent ainsi

un grand nombre de corps nouveaux tels que les hydrures de potassium, de sodium, d'arsenic.

C'est en traitant l'acide borique par le potassium qu'ils firent la découverte du bore ; cette publication, faite le 15 novembre 1808, précéda de quelques jours celle que Davy fit, sur le même sujet, à la Société royale de Londres.

MM. Thenard et Gay-Lussac obtinrent des azotures métalliques en traitant le gaz ammoniac par les métaux alcalins.

Je signalerai aussi cette partie de leurs recherches qui fut consacrée aux corps que l'on appelait alors acide fluorique et fluates.

En décomposant le fluat de chaux (fluorure de calcium) par de l'acide borique fondu, ils firent la découverte du fluorure de bore, qui présente des propriétés si curieuses.

On leur doit des recherches importantes sur l'acide muriatique et sur l'acide muriatique oxygéné, que j'ai analysées précédemment en parlant des découvertes de Davy ; elles ont eu pour résultat d'apprécier la nature véritable du chlore et celle de l'acide muriatique (acide chlorhydrique).

Ils ont également étudié, en commun, l'action de la lumière sur les différents corps.

Enfin dans leur dernier travail, se basant sur les principes donnés par Lavoisier, ils eurent l'idée ingénieuse d'apprécier la composition élémentaire des substances organiques en brûlant un poids connu de ces substances avec un poids également connu de chlorate de potasse, dans un appareil de leur invention, qui permettait de recueillir les gaz développés et de déterminer la composition de la matière organique en faisant l'analyse de ces gaz.

Par ce procédé, qui créait l'analyse élémentaire organique, Thenard et Gay-Lussac purent déterminer avec une grande exactitude la composition d'un certain nombre de corps, tels que le sucre, l'amidon, la gomme, l'acide acétique, la résine, etc.

Les grands chimistes sont presque toujours arrivés, dans leurs découvertes, à ce qu'on peut appeler *leur chef-d'œuvre*.

Celui de Priestley est l'oxygène, celui de Scheele est le chlore, celui de Lavoisier est la théorie de la combustion et de la respiration, celui de Gay-Lussac est le cyanogène, celui de Davy est la découverte des métaux alcalins, celui de Thenard est la production de l'eau oxygénée.

*La découverte de l'eau oxygénée* est, par ses conséquences, une des plus importantes de la chimie ; elle présentait en outre des difficultés considérables.

On sait que le corps qui s'engendre par l'action des acides sur le bioxyde de baryum, possède les propriétés les plus bizarres, qui ont été étudiées par Thenard avec une sagacité admirable.

La découverte de l'eau oxygénée a ouvert, on peut le dire, à la science des horizons nouveaux ; elle a donné à la chimie un réactif précieux ; elle a fait connaître des réactions qui, jusqu'alors, étaient inconnues des chimistes.

L'eau oxygénée a été bien nommée ; car dans toutes ses réactions elle se comporte comme de l'eau suroxygénée, dans laquelle le second équivalent d'oxygène n'est retenu à la molécule HO que par une affinité bien faible : et c'est pré-

cisement cette instabilité de l'eau oxygénée qui en fait tout l'intérêt scientifique.

L'eau oxygénée  $\text{H}_2\text{O}_2$  se décomposant sous les influences les plus faibles en  $\text{H}_2\text{O} + \text{O}$  devient un agent d'oxydation des plus précieux, qui a permis à Thenard de produire des oxydes métalliques, tels que les peroxydes de calcium, de baryum, de strontium, de cuivre, en peroxydant les protoxydes de ces métaux au moyen de l'eau oxygénée.

C'est également avec l'eau oxygénée que Thenard a pu blanchir les anciens tableaux que le temps a noircis, et transformer en sulfate de plomb le sulfure de plomb qui se produit, à la surface des tableaux, par la décomposition de la céruse que les émanations sulfureuses de l'air changent en sulfure de plomb noir.

L'eau oxygénée est fabriquée aujourd'hui en grand dans l'industrie; elle sert à blanchir certains tissus organiques, tels que les plumes, les cheveux, etc.

J'ai dit que l'eau oxygénée se décomposait avec une facilité extrême : la moindre chaleur la détruit; il en est de même du contact de la plupart des métaux et des métalloïdes : certains oxydes, tels que les oxydes de manganèse et de mercure, la détruisent avec une grande rapidité; cette décomposition se fait souvent avec explosion, comme cela a lieu pour l'oxyde d'argent.

Mais, chose bien remarquable, les corps qui agissent sur l'eau oxygénée ne lui cèdent rien : et souvent même ils sont entraînés eux-mêmes dans la décomposition, tels que les oxydes de mercure et d'argent.

Thenard a donc découvert, dans son travail sur l'eau oxygénée, une force nouvelle, en vertu de laquelle un corps en détruit un autre, sans lui rien céder et sans rien lui prendre.

On comprend la sensation qu'a dû produire dans le monde savant une pareille découverte, qui introduisait dans la science les faits les plus extraordinaires et les moins attendus.

Ce corps si instable, cette eau oxygénée qui se décompose par le seul contact de certaines substances solides, paraît se former dans un grand nombre de circonstances, comme Schœnbein l'a constaté, et joue sans doute un rôle considérable dans les phénomènes naturels : l'eau oxygénée intervient peut-être dans la production du salpêtre, dans les phénomènes d'oxydation des matières organiques, dans la décomposition des roches, dans la formation de la terre arable, dans la destruction des engrais.

D'après Schœnbein, l'eau oxygénée prendrait naissance dans tous les phénomènes de combustion lente, d'oxydation des métaux et des alliages, de sulfatation des pyrites, et surtout d'oxydation du phosphore; il est probable aussi que l'eau oxygénée se forme au moment de la décomposition de l'acide carbonique contenu dans l'air, sous la double influence des plantes et du soleil.

On voit que la découverte de l'eau oxygénée présente à tous les points de vue un intérêt scientifique considérable.

J'ajouterai que ce corps est devenu le type particulier des composés chimiques instables.

Thenard a fait connaître en effet le bisulfure d'hydrogène  $\text{HS}^2$  qui, par sa préparation au moyen du bisulfure de calcium et de l'acide chlorhydrique et par sa décomposition facile en  $\text{HS} + \text{S}$ , présente une grande analogie avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  : on sait en effet que l'eau oxygénée se décompose facilement en  $\text{H}_2\text{O} + \text{O}$ .

Le bisulfure d'hydrogène de Thenard est à l'acide sulfhydrique ce que l'eau oxygénée est à l'eau ordinaire.

Les oxydes suroxygénés tels que les peroxydes de baryum, de strontium, de calcium, peuvent être placés également à côté de l'eau oxygénée, qui les a engendrés : ils se décomposent avec la même facilité et souvent sous les mêmes influences.

Je n'aurais pas fait comprendre toute l'influence que Thenard a exercée sur les progrès de la science, si je me contentais d'analyser ici ses belles découvertes.

Thenard a été, comme tout le monde le sait, un professeur incomparable : il a été le maître d'un grand nombre de chimistes éminents.

Sa méthode d'enseignement ne ressemblait en rien à celle de son ami et de son collaborateur Gay-Lussac.

La leçon de Thenard était toujours imaginée : il savait mieux que personne présenter à son public une expérience bien faite, bien amenée et bien expliquée ; il en tirait toutes les conséquences qu'elle comportait : souvent même ses démonstrations scientifiques étaient accompagnées de certains récits que le public goûtait fort, et que Thenard considérait comme un repos utile pour l'auditoire.

Thenard est certainement le créateur de l'enseignement expérimental de la chimie ; il disait avec raison qu'un cours doit être autre chose qu'un livre.

Il donnait une grande importance aux généralités, et faisait l'étude des sels en les classant d'après les acides qu'ils contenaient.

Gay-Lussac avait une méthode tout à fait différente de celle de Thenard ; il présentait peu de généralités, qu'il considérait comme étant presque toujours inexactes ; il supprimait complètement les leçons de généralités sur les sels ; dans ses leçons sur les métaux, il étudiait ces corps simples dans une série de monographies.

Ces deux systèmes d'enseignement avaient chacun leurs partisans.

Thenard était le type du professeur de la Sorbonne ; Gay-Lussac était surtout le professeur apprécié à l'École polytechnique ; il ne redoutait pas de faire à ses élèves un cours toujours élevé et complet.

Les deux grands chimistes, par des procédés différents, arrivaient au même but : ils faisaient aimer la science et formaient de nombreux élèves, qui ont tous conservé pour leurs maîtres les sentiments les plus vifs de reconnaissance et d'admiration.

Berzélius, pendant son séjour à Paris, suivait avec assiduité le cours de Thenard ; je lui ai entendu dire qu'avant d'avoir écouté l'habile professeur, il ne savait pas ce qu'était un cours de chimie et le parti qu'on pouvait tirer des expériences, pour l'instruction des élèves.

Thenard n'a pas fait seulement avancer la science par les grandes découvertes et par son admirable enseignement, mais aussi par la publication de son *Traité de chimie*, dont le succès n'a pas été épuisé par six éditions, et qui par sa méthode, sa clarté, doit être considéré comme un modèle incomparable.

Le *Traité de chimie* de Thenard a formé, on peut le dire, la génération actuelle

des chimistes; les industries chimiques lui doivent aussi plusieurs de leurs inventions : Thenard me disait souvent qu'on ne connaissait pas assez toutes les découvertes qui lui étaient dues, parce qu'il les avait consignées dans son livre, sans citer leur auteur.

Je serai l'interprète de tous les élèves de Thenard, en disant ici que ce savant illustre a été pour nous tous non seulement un maître éminent, mais aussi un protecteur plein de bienveillance et de justice.

J'ai dit pour nous tous; en effet la protection de Thenard s'étendait à tous les jeunes savants; il disait aux candidats qui sollicitaient son suffrage, que sa voix ne lui appartenait pas, et qu'elle était acquise d'avance au plus digne.

Chez Thenard, le cœur était à la hauteur du talent; nous conservons tous, avec un sentiment de pieuse reconnaissance, des lettres dans lesquelles Thenard nous annonce une nomination que nous devons toujours à son puissant et bienveillant patronage.

Du reste, Thenard a donné à la fin de sa vie la mesure de toute sa bonté et de l'intérêt qu'il portait aux savants, en créant et en dotant généreusement une Société des amis des sciences, dont le but principal est de venir en aide aux hommes de science que la fortune n'a pas favorisés.

Lorsqu'on a, comme Thenard, fait avancer la science par des découvertes de premier ordre, par un enseignement merveilleux, par la publication d'un ouvrage qui a servi de modèle à tous les autres; lorsqu'on a patroné les jeunes savants avec autant de justice que de bienveillance, et qu'en mourant on crée une fondation destinée à soulager les familles des savants pauvres, on laisse dans l'histoire de la science un souvenir qui ne s'effacera jamais et un nom qui devient l'honneur d'une famille.

J'ai dit que le fils de Thenard est aujourd'hui membre de l'Académie des sciences.

J'ajoute que son petit-fils, Arnould Thenard, s'est déjà distingué par plusieurs publications importantes sur la chimie, sur la physique et principalement sur l'effluve électrique; ce grand nom scientifique est donc dignement porté par le fils et le petit-fils.

BERZÉLIUS, né en 1779, mort en 1848.

Berzélius est né presque à la même époque que Davy et que Gay-Lussac.

En 1803, Berzélius publia avec Hisinger un mémoire sur les décompositions chimiques produites par la pile et sur la séparation, par cette méthode, des acides et des bases qui constituent un sel; ce travail important exerça certainement de l'influence sur celui que Davy fit paraître trois années après en 1806, sur la même question.

Après la grande découverte des métaux alcalins par Davy, Berzélius fut le premier qui, en 1808, pour rendre la décomposition des alcalis plus facile et pour soustraire le métal à l'oxydation, eut l'idée de placer du mercure au pôle négatif de la pile.

Soumettant à la même décomposition électrolytique l'ammoniaque, en présence du mercure, Berzélius obtint cet amalgame si curieux qui joue un rôle important dans la théorie de l'ammonium.

Dans un travail publié en collaboration avec Hisinger, Berzélius fit, à l'âge de vingt-trois ans, la découverte d'un nouveau métal, le cérium.

Lorsque Berzélius entreprit plus tard la détermination des poids atomiques des corps simples, il laissa à Hisinger le soin de déterminer l'atome du cérium; c'est probablement pour cette raison que la découverte des deux autres métaux qui existent dans la *cérinite* lui échappa, et qu'elle ne fut faite que trente-six ans plus tard par Mosander.

A cette époque, Berzélius, poussé par les nécessités de la vie, fut obligé de se livrer à la pratique de la médecine et entreprit une série de recherches sur presque toutes les parties du corps animal; des travaux du même genre étaient faites en France par Fourcroy, qui tentait d'appliquer alors la chimie à la physiologie animale.

Vers l'année 1810, Berzélius publia des recherches intéressantes sur l'analyse de la fonte, et sur la décomposition de la silice dans le haut fourneau; il s'efforça alors de combiner le silicium aux métaux.

On trouve dans son mémoire sur la fonte des faits importants; il propose, le premier, dans l'analyse de la fonte et dans la détermination du fer, de remplacer l'acide succinique, recommandé par Gehlen, mais dont le prix est élevé, par l'acide benzoïque; il a reconnu également que la fonte traitée par l'acide nitrique laissait un résidu noir comparable à la tourbe.

J'arrive à la période la plus importante de l'activité scientifique de Berzélius, à celle où le grand chimiste suédois va accomplir l'œuvre importante de sa vie, et qui lui donnera une célébrité bien méritée: je veux parler de la détermination des poids atomiques de tous les corps simples; une pareille entreprise exécutée par un seul chimiste, et avec la perfection que l'on connaît, est bien remarquable: car, pour arriver à son but, Berzélius avait à exécuter les préparations chimiques les plus délicates, et à inventer un grand nombre de méthodes analytiques.

A la suite des travaux de Dalton, de Wollaston et de Davy, Berzélius fut conduit d'abord à entreprendre des études sur les proportions suivant lesquelles les corps se combinent.

Quoique Berzélius ait publié sur cette partie de la science d'importants travaux, on sait que ce n'est pas lui qui a découvert la loi des proportions multiples: les faits qui devaient l'établir, avaient été trouvés par Berzmann en Suède, par Kirwan à Dublin, par Wenzel à Dresde, par Richter à Berlin, par Dalton et Wollaston en Angleterre.

Richter et Wenzel avaient établi que les acides et les alcalis devaient se combiner en proportions définies, parce que, dans la double décomposition des sels neutres, il se forme des produits également neutres.

Mais les démonstrations de la loi des proportions multiples étaient insuffisantes et inexactes, en raison même de l'imperfection des méthodes d'analyse employées à cette époque; et ce qui le démontre, c'est la discussion célèbre que Berthollet soutint pendant longtemps contre Proust.

On sait que Proust soutenait le principe des proportions simples et multiples; tandis que Berthollet admettait que les corps qui possèdent de l'affinité les uns pour les autres peuvent se combiner en toutes proportions, entre certaines limites, et que, quand la combinaison a lieu en proportions définies, cela est dû principalement à la force de cristallisation et de cohésion, ou bien, pour d'autres corps, à l'état d'expansion qu'ils éprouvent lorsqu'ils se volatilisent.

Bergmann avait annoncé, dans son ouvrage *De diversa phlogistici quantitate in metallis*, que quand un métal en sépare un autre de la dissolution saline, le métal qui se dissout, dégage exactement la même quantité de phlogistique que celui qui était dissous; ce qui revient à dire, dans le langage antiphlogistique actuel, que quand une quantité d'acide se combine avec différents oxydes pour former des sels neutres, les oxydes doivent contenir une quantité égale et invariable d'oxygène.

Berzélius, pour vérifier cette loi, détermina par des analyses rigoureuses les quantités d'oxydes qui s'unissent à un même acide pour former des sels neutres, et trouva effectivement que les quantités d'oxyde d'argent et d'oxyde de mercure qui saturent une même proportion d'acide, contiennent la même quantité d'oxygène.

En s'appuyant sur des déterminations analytiques certaines, Berzélius put donc établir la loi suivante qui porte son nom :

*Dans les oxydes, il existe toujours un rapport simple entre l'oxygène de l'oxyde et l'oxygène de l'acide.*

Berzélius ayant à déterminer, par expérience, les quantités pondérales suivant lesquelles les corps se combinent, créa en quelque sorte l'*analyse chimique exacte*; presque tous les appareils qui servent aujourd'hui dans nos laboratoires d'analyse sont de son invention : filtres, papier, lampes, etc.

Il modifia les méthodes employées par Klaproth, qui, à cette époque, passaient pour les meilleures.

On sait que Richter et Dalton ont exprimé numériquement les quantités relatives suivant lesquelles les corps se combinent; mais lorsqu'on compare ces tables à celles qui ont été données par Berzélius et qui sont déduites de ses propres expériences, on trouve des différences aussi grandes que celles qui existaient entre les tables de Richter et celles de Dalton.

Les tables de Berzélius ont donc été adoptées par tous les chimistes et ont rendu à la science des services incalculables.

C'est aussi à Berzélius que nous devons l'emploi des symboles employés dans nos formules chimiques, qui nous permettent de représenter les résultats numériques d'une analyse, avec toute la simplicité des formules algébriques.

Dalton avait bien employé, dans les formules chimiques, des symboles avant Berzélius; mais ceux du chimiste anglais étaient compliqués et ne pouvaient s'appliquer qu'aux réactions des corps simples.

Après avoir consacré dix années d'un travail non interrompu à la recherche des poids atomiques des corps simples et de leurs composés, Berzélius fut en mesure de publier, en 1818, ses tables qui contiennent les poids atomiques d'environ 2000 corps simples et composés.

Le grand chimiste suédois élevait ainsi à la science un monument impéris-



sable, qui devait donner à la chimie un caractère de précision et d'exactitude qu'elle ne présentait pas encore.

Après avoir publié ses travaux sur les proportions multiples et les poids atomiques, Berzélius les appliqua, de la manière la plus heureuse, à l'étude et à la classification des minéraux.

Les travaux si nombreux et si importants de chimie minéralogique publiés par Berzélius, ont eu surtout pour résultat de jeter un grand jour sur la constitution des silicates qui, avant les recherches du grand chimiste suédois, formaient un véritable chaos ; les analyses de minéraux faites par Bergmann n'étaient que qualitatives et reposaient en général sur des déterminations peu exactes ; les analyses de Klaproth, quand on les compare à celle de Bergmann, annonçaient dans l'analyse chimique un véritable progrès : les méthodes sont meilleures, les expériences mieux faites ; mais elles ne sont pas encore, comme celles publiées par Berzélius, dans son *Système minéral*, l'expression exacte de la vérité.

Peu de temps après la publication de son système de chimie, Berzélius fit paraître son ouvrage, ayant pour titre : *De l'emploi du chalumeau en chimie et en minéralogie*.

Berzélius, sous la direction de son ami Gahn, qui était élève de Bergmann, avait acquis à Fahlun une dextérité peu commune dans le maniement du chalumeau ; en introduisant lui-même de nombreux perfectionnements dans la disposition du chalumeau et l'emploi des réactifs qui conviennent à l'opération, il a montré aux chimistes et aux minéralogistes tout le parti que l'on pouvait tirer de l'emploi de ce précieux instrument dans les analyses minérales.

C'est après la publication de son *Traité du chalumeau*, qui est encore aujourd'hui entre les mains de tous les chimistes, que Berzélius fit la découverte capitale du *sélénium*.

L'éminent chimiste suédois, après avoir résolu toutes les difficultés que présentait l'isolement de ce corps simple, en fit l'étude chimique avec une telle perfection qu'elle est restée telle que Berzélius l'a faite ; c'est lui qui a découvert et examiné tous les composés du sélénium et qui a prouvé que ce métal-loïde devait être placé à côté du soufre ; l'acide sélénique seul a été découvert par Mitscherlich.

Le mémoire de Berzélius sur le sélénium, par sa netteté et sa perfection, peut être comparé à celui de Gay-Lussac sur l'iode.

Les travaux de Berzélius sur les ferrocyanures, sur les sulfures, sur les *sels haloïdes*, font époque dans l'histoire de la chimie ; ils démontrent que ces composés binaires, appelés par lui sels haloïdes, une fois mis en présence de l'eau, se comportent comme de véritables oxydes et peuvent, dans leur décomposition, régénérer une base et un acide, qui dans ce cas est un hydracide.

Mais, dans cette série d'études, celles qui doivent être placées en première ligne, portent sur les sulfures simples et doubles.

Berzélius, passant en revue les principaux sulfures métalliques, a démontré que quelques-uns de ces sulfures sont acides, et les a nommés *sulfacides* ; que d'autres sont basiques, et il les désigne sous le nom de *sulfobases*.

Lorsque les sulfacides et les sulfobases sont mis en présence, ils se combinent

et forment des corps entièrement comparables aux sels et que Berzélius a étudiés sous nom de *sulfosels*.

C'est là une découverte chimique de première importance et qui a éclairci l'histoire encore obscure des sulfures.

Elle a prouvé en outre que le soufre est, comme le chlore, *un oxygène, un comburant*, et qu'en s'unissant aux métaux, qu'il fait du reste souvent brûler comme l'oxygène, il forme des composés tantôt acides, tantôt basiques ou neutres, qui présentent la plus grande analogie avec les oxydes métalliques.

Après ce travail sur les sulfosels, Berzélius en entreprit un autre, également très intéressant, sur l'acide fluorhydrique et les fluorures.

Berzélius étudia l'action de l'acide fluorhydrique sur les fluorures de bore, de silicium et de titane ; on lui doit les premières idées positives sur l'acide hydrofluosilicique et les hydrofluosilicates ; sur la décomposition du fluorure de silicium et du fluorure de bore par l'eau.

Berzélius obtint du silicium, du bore et du titane purs, en décomposant par un métal alcalin, tel que le sodium ou le potassium, les chlorures de silicium, de bore et de titane.

On doit à Berzélius de précieuses observations sur le platine et les métaux qui l'accompagnent dans sa mine.

Je citerai encore ses recherches sur la *thorine*, terre nouvelle, qu'il a découverte dans un minerai de Brevy, en Norvège.

Si les grands travaux de Berzélius ont porté sur la chimie minérale, il faut reconnaître aussi qu'il ne négligea pas la chimie organique, qui commençait alors à prendre un grand développement.

Ainsi il s'occupa de recherches comparatives sur les acides tartrique et racémique ; il démontra que ces deux corps étaient *isomériques*.

Ce fut là le premier exemple de deux corps ayant la même composition et présentant des propriétés différentes.

Le mot d'*isomérisie* a été introduit dans la science par Berzélius ; il l'a appliqué ensuite à des carbures d'hydrogène découverts par Faraday, à cette modification que l'acide phosphorique éprouve par la chaleur et aussi à deux états particuliers de l'acide stannique.

Berzélius a distingué deux cas particuliers de corps isomères ; il ne donnait le nom d'isomères qu'à ceux chez lesquels les atomes élémentaires, qui sont de même nature, peuvent être considérés comme groupés de différentes manières et qui forment des corps composés.

Il a donné ensuite le nom de *polymères* aux corps qui, ayant même composition, n'ont pas le même équivalent.

On sait que la dénomination de *corps allotropiques* est en général réservée aux corps simples isomériques.

Berzélius a soutenu à la fin de sa vie une discussion très intéressante contre M. Dumas.

Le chimiste français défendait la théorie des substitutions qui lui est due, tandis que Berzélius, appliquant à la chimie organique ses idées électro-chimi-

ques, admettait que lorsqu'un corps, comme le chlore, s'introduit dans une molécule organique, il y entre en formant un chlorure de radical organique comparable au chlorure de cyanogène.

L'existence des chlorures des radicaux organiques, qui a été certainement exagérée par Berzélius, ne peut pas cependant être rejetée d'une manière absolue.

Lorsque j'analyserai les découvertes récentes de la chimie organique, je démontrerai, en effet, qu'elles sont presque toutes basées sur l'existence des radicaux organiques.

Je n'aurais pas donné une idée complète de l'influence que Berzélius a exercée sur les progrès de la chimie, si je ne parlais pas ici de la publication de son traité de chimie et de celle de son *Jahresbericht*.

Le traité de Berzélius a été publié pour la première fois en suédois; il a été traduit ensuite en allemand, en français et dans toutes les langues d'Europe.

Cet ouvrage est remarquable par les descriptions claires et méthodiques qui s'y trouvent; on voit que l'auteur décrit des phénomènes qu'il a lui-même observés; il contient une critique intéressante des différentes opinions émises par d'autres chimistes.

Le traité de chimie de Berzélius est encore consulté aujourd'hui avec le plus grand intérêt.

Le *Jahresbericht* ou *Rapport annuel des découvertes de chimie* a paru régulièrement à dater de 1820, jusqu'à la mort de Berzélius: il est continué par ses élèves.

Berzélius, qui s'était occupé de toutes les branches de la chimie, était bien à même de faire ressortir les parties saillantes de toutes les publications chimiques.

Les jugements ont été en général acceptés par le monde scientifique.

Berzélius, par ses grandes découvertes, par la fixation des poids atomiques, par la publication de son traité de chimie et par celle de son *Jahresbericht*, a donc fait véritablement école en chimie.

Les savants de tous les pays étaient heureux de venir travailler dans le laboratoire du célèbre chimiste suédois, qui les accueillait avec une grande bienveillance.

Ses élèves, qui sont devenus souvent des chimistes éminents, ont conservé de lui un souvenir affectueux et reconnaissant.

FOURCROY, né à Paris le 15 juin 1755, mort au Jardin des Plantes le 16 décembre 1809.

Fourcroy a été professeur de chimie au Muséum d'histoire naturelle, à la Faculté de médecine de Paris et à l'École polytechnique.

Il fut d'abord un médecin distingué et eut pour maître le grand anatomiste Viq-d'Azir.

Ces premières études de médecine ont exercé certainement de l'influence sur les publications chimiques de Fourcroy; le côté médical l'a presque toujours emporté sur l'esprit chimique; sa première publication sur l'*Histoire des*

*insectes* prouve qu'il a été un digne élève de Geoffroy, et sa *Description des bourses muqueuses des tendons* démontre qu'il avait mis à profit les leçons de Viq-d'Azir.

C'est donc comme médecin et naturaliste, appliquant la chimie à la médecine, qu'il faudrait juger Fourcroy, plutôt que comme chimiste pur : il a publié en effet pendant un certain temps un recueil périodique sur les applications de la chimie à la médecine.

Il m'est difficile d'insister longuement sur les mémoires de Fourcroy, parce que les plus importants ont été publiés en collaboration avec Vauquelin ; ces travaux portent principalement sur les organes des végétaux et des animaux et sur les produits sécrétés par l'organisation.

C'est Fourcroy qui, par ses nombreuses recherches, a montré réellement tout l'intérêt que présentent les recherches de chimie appliquées à la physiologie et à la médecine.

Quoique le nom de Fourcroy ne s'attache pas à de grandes découvertes, il serait injuste de ne pas lui reconnaître le titre scientifique que je viens d'indiquer.

Fourcroy en a eu d'autres que je dois faire ressortir.

Il professait au moment de la grande révolution chimique due aux découvertes de Lavoisier ; il a été, on peut le dire, l'ardent défenseur et le propagateur des idées nouvelles.

Ce mérite était grand à une époque où la théorie de Lavoisier était combattue par des hommes comme Priestley et Scheele.

Fourcroy avait cette qualité, plus rare qu'on ne croit, d'être un admirateur passionné des grandes découvertes scientifiques faites en dehors de lui.

C'est aujourd'hui presque un lieu commun que de parler de l'éloquence de Fourcroy ; on ne croit même pas que l'éloquence soit une qualité utile à un professeur de chimie.

Mais il faut se reporter, pour bien juger le talent de professeur de Fourcroy, à une époque où les cours de chimie du Jardin des plantes attiraient plus de 1500 auditeurs ; ils s'adressaient non seulement aux savants, mais aussi à tous les amis de la science.

Le but principal de l'enseignement de Fourcroy était de faire accepter à cet auditoire les principes de la révolution chimique et les nouvelles théories de Lavoisier sur la combustion, l'oxydation des métaux et la respiration.

Un enseignement par trop scientifique aurait peut-être éloigné les auditeurs ; les démonstrations éloquentes et claires de Fourcroy, son éloquence même, fascinaient ses auditeurs ; par l'attrait de la forme il faisait accepter et comprendre le fond des démonstrations sérieuses.

Tous les anciens auditeurs de Fourcroy que j'ai connus, hommes du monde ou hommes de science, ont conservé, pour ce professeur incomparable, un sentiment de profonde admiration.

On a dit très injustement de Fourcroy qu'il introduisait dans son enseignement si brillant un certain charlatanisme : cela est faux ; il y mettait simplement de l'habileté ; il avait compris qu'un cours qui s'adresse à un public nombreux doit être autre chose qu'un livre.

Quant aux ouvrages de Fourcroy, ils ont eu, comme ses cours, un succès considérable et bien mérité.

Ils exposaient avec une clarté admirable l'état actuel de la chimie, faisaient ressortir tous les mérites des idées nouvelles, annonçaient même les conséquences que la révolution chimique devait avoir et qui se sont souvent confirmées.

Les ouvrages de Fourcroy, tels que son *Système des connaissances chimiques*, son *Traité de Chimie*, étaient lus non seulement par les savants, mais aussi par les personnes du monde qui prenaient goût à la science : je n'ai pas oublié que Gay-Lussac qui, comme on le sait, n'aimait pas le charlatanisme, me dit un jour : « On critique bien à tort les ouvrages de Fourcroy ; ils ont un grand mérite, car ils font aimer la chimie : je les ai lus avec profit pour moi et je les ai fait lire à ma femme. »

Fourcroy prit une grande part dans la fondation des Écoles de médecine, des Écoles centrales et surtout de cette École polytechnique qui devait donner au pays tant de savants éminents.

VAUQUELIN, né le 16 mai 1763, à Hébertot, dans le Calvados ; mort le 14 novembre 1829.

Les parents de Vauquelin étaient pauvres. Il entra d'abord comme garçon de laboratoire chez un pharmacien de Rouen : tels furent les commencements du savant éminent qui devint un des premiers chimistes de son temps, et auquel nous devons la découverte importante de deux métaux nouveaux, le glucinium et le chrome.

Venu à Paris comme élève en pharmacie, il tomba malade et entra à l'Hôtel-Dieu ; dans sa convalescence, il fut reçu chez M. Cheradame, où il vit une sœur de Fourcroy : c'est ainsi que s'établirent entre Fourcroy et Vauquelin des relations qui amenèrent ensuite la collaboration scientifique de ces deux éminents chimistes. Fourcroy proposa à Vauquelin de le prendre dans son laboratoire et lui offrit le logement, la table et cent écus par an.

Dirigé par les conseils éclairés de Fourcroy, Vauquelin suivit des cours de chimie, de physique et d'histoire naturelle : Fourcroy, accompagné de son élève Vauquelin, allait souvent répéter les grandes expériences de la chimie moderne dans un laboratoire que M. de La Rochefoucauld avait fait construire, pour favoriser le progrès des sciences. Vauquelin commença alors à publier quelques mémoires et devint bientôt le collaborateur de Fourcroy.

Pendant la Révolution, Vauquelin remplit avec talent et dévouement les fonctions de commissaire des poudres ; par ses soins, des milliers de kilogrammes furent recueillis dans les divers départements et envoyés dans les poudreries. A la fondation de l'École polytechnique, Fourcroy fit nommer Vauquelin professeur adjoint et répétiteur de son cours : Vauquelin arriva ensuite inspecteur et professeur de docimasie à l'École des mines ; puis à la mort de Darcet père, professeur au Collège de France ; il ne garda pas cette place longtemps et devint bientôt professeur de chimie au Muséum d'histoire naturelle.

A la création de l'Institut, Vauquelin avait été nommé membre de l'Académie des sciences.

Après avoir donné quelques détails sur la vie de Vauquelin, pour montrer que ce savant n'a dû son élévation scientifique qu'à son mérite et à son travail, j'ai maintenant à faire ressortir l'importance de ses travaux, qui sont en grand nombre; car ce chimiste éminent n'a pas publié moins de 250 mémoires.

Placé successivement dans deux établissements qui possédaient de riches collections, l'École des mines et le Muséum d'histoire naturelle, Vauquelin s'est livré d'abord à l'analyse d'un grand nombre de minéraux dont la composition était inconnue.

Je citerai principalement ici les analyses de l'anatase, du béril de Saxe, des stéatites, des topazes, de l'arragonite, de la pierre de touche, du wolfram, de la célite, de l'analcime, de la madréporite à odeur de truffes, de l'eucrase.

On lui doit un travail général dans lequel il donne aux chimistes des conseils précieux sur l'analyse des minéraux.

Ces mémoires d'analyse si longs et si pénibles devaient être récompensés par une découverte de premier ordre : je veux parler de celle d'une terre nouvelle, la *glucine*, dont Vauquelin constata la présence dans l'émeraude.

Vauquelin soumit également à l'analyse les principaux minerais : ses recherches sur les minerais de fer, sur les fontes, sur les aciers, ont été l'origine de perfectionnements réels dans la métallurgie du fer.

Vauquelin s'est occupé particulièrement de la mine de platine sur laquelle il a publié cinq mémoires ; le premier a été fait en collaboration avec Fourcroy.

Mais de toutes les découvertes de Vauquelin, la plus importante, au point de vue chimique comme sous le rapport des applications, est sans aucun doute celle du *chrome*.

Vauquelin fit cette grande découverte dans l'année 1791, en soumettant à l'analyse le minéral que l'on appelait le *plomb rouge de Sibérie*, et qui, d'après les déterminations de Vauquelin, est du *chromate de plomb*.

On sait que les composés de chrome, et surtout les chromates, jouent aujourd'hui, dans l'industrie des matières colorantes et dans celles de la teinture et de l'impression, un rôle considérable.

Les études de Vauquelin sur le chrome ont montré que le nouveau métal devait être placé à côté du manganèse et du fer.

On doit à Vauquelin des analyses nombreuses d'eaux minérales et quelques travaux de chimie industrielle sur le sulfate d'alumine, l'alun, sur les essais des alcalis de commerce, etc.

Il a publié une série de mémoires sur la congélation des liquides par un froid artificiel de 40 degrés, sur les dissolutions salines, les sulfures métalliques, l'acide sulfureux et les sullites, sur l'or, sur les poudres fulminantes, sur l'acide chlorique et les chlorates.

Le règne végétal a fourni à Vauquelin le sujet d'une longue série de recherches qu'il publia tantôt seul, tantôt en collaboration avec son maître Fourcroy.

Je citerai ses mémoires d'analyse immédiate sur le tamarin, le salsola soda, la joubarbe dans laquelle il a trouvé le malate de chaux, le suc du papayer, la gomme kino, la racine de calaguala, la belladone, le tabac frais et

fabriqué, la gratiole, les différentes parties du marronnier, le dalphe alpina, plusieurs variétés de champignons, l'écorce de malambo, le seigle ergoté, le riz, la cannelle de Ceylan et celle de la Guyane, le eubèbe, les fruits de baobab, la coloquinte, l'ipécaeuha bianca, la carotte, les quinquinas, la pomme de terre, les différentes farines, la sève des végétaux, le pollen, sur la présence de l'acide prussique dans plusieurs substances végétales, sur les gommés, sur le mucilage de la graine de lin, sur l'acide citrique et les citrates, sur le sucre de cannes, sur le sucre de lait, sur le tannin, sur certaines couleurs végétales, sur l'ulmagine, sur l'acide pectique.

Viennent ensuite les travaux sur la chimie animale que Vauquelin a publiés seul ou avec Fourerroy.

Je signalerai surtout ses mémoires sur le sang, la bile, l'urine, la liqueur spermatique, les larmes, la salive, le lait, la sueur, les os, les cheveux, la matière cérébrale, la moelle épinière et les nerfs, les dents, leur émail et le tartre qui les recouvre, le cérumen des oreilles, l'épiderme, les ongles, les calculs et les concrétions de l'urine, les excréments des oiseaux, la laine et le suint, l'examen comparatif de l'urine des herbivores, des carnivores, des reptiles et des oiseaux, le chyle de cheval, les coquilles d'œuf, les écailles d'huitres, la synovie du bœuf et de l'éléphant, les œufs de brochet, l'eau de l'amnios de la vache, les défenses du sanglier, l'ivoire, le sabot de cheval, le méconium, les poils, les bœzoards, les œgagrophiles, les arêtes de poisson, la laite de carpe, le foie de raie.

On doit encore à Vauquelin des travaux très intéressants sur la respiration des insectes et des vers, sur un procédé pour extraire l'acide benzoïque de l'urine des herbivores, sur la formation des bœzoards intestinaux, sur la composition des gaz intestinaux, sur l'acide purpurique, sur la matière colorante du sang.

En parcourant cette liste presque innombrable des travaux publiés par Vauquelin, qui ont porté sur toutes les parties de la chimie, sur la chimie minérale, sur la chimie végétale et sur la chimie animale, on est véritablement saisi d'admiration pour cette œuvre immense, laborieuse, difficile, si féconde en applications utiles à la chimie pure, à l'industrie, à la médecine, à la pharmacie, à l'agriculture : on a peine à comprendre comment de pareils travaux ont pu être exécutés par un seul chimiste et avec une exactitude qui est le caractère de tous les travaux de Vauquelin.

La découverte des faits était la véritable, je dirai même la seule ambition de Vauquelin : il trouvait les faits nouveaux, il laissait à son collaborateur Fourerroy le soin de les généraliser et d'en faire ressortir les conséquences.

Les savants ne se sont pas trompés sur la valeur des deux chimistes et mettent, sans hésiter, l'élève avant le maître.

LAUGIER, professeur de chimie au Muséum, né en 1770.

Laugier fut un des élèves les plus distingués de Fourerroy.

Il professa d'abord la chimie à l'hôpital d'instruction de Lille ; il fut ensuite

le suppléant au Muséum de Fourcroy, qui était son parent; il devint son successeur.

Laugier doit être considéré comme un analyste de premier ordre; ses travaux ont été faits dans un esprit remarquable de conscience et d'exactitude.

On doit à Laugier d'excellentes recherches analytiques sur le disthène de Saint-Gothard, sur l'amphibole du cap de Gates, sur l'épidote gris du Valais, sur les grammatites blanches et grises du mont Saint-Gothard, sur l'actinote de Zillerthal; il a démontré que cet amphibole était coloré par l'oxyde de chrome, tandis que les autres devaient leur coloration à l'oxyde de fer.

Laugier a analysé également la zéolithe du Tyrol, la paranthine, le diopside, l'aplome, la péhnite, l'argile de Combal, qui doit sa belle couleur rouge aux oxydes de plomb et de cuivre, des pierres magnésiennes de Certe et d'Ollioules, l'essonite de Ceylan, qui est un silicate de chaux et d'alumine, les indianites blanche et rose du Coromandel; il a constaté dans cette substance la présence de la soude, qui n'avait pas été indiquée.

Berzélius considérait toutes les déterminations analytiques de Laugier comme étant d'une grande exactitude; aussi s'en est-il servi pour établir son système de minéralogie.

Laugier s'est occupé d'une façon toute particulière de l'étude des aérolithes; il fut un des premiers à constater l'analogie de composition que présentent entre elles toutes ces pierres; il constata, dans les aérolithes, la présence du chrome, qu'on n'y avait pas encore aperçu, et démontra que ce métal est un des principes qui se trouvent le plus souvent dans les aérolithes et qui en forment le caractère le plus constant.

La *Pierre de Jonzac* lui fournit le premier exemple d'un aérolithe qui ne renferme pas de nickel.

Dans ses recherches sur le fer de Sibérie, il démontra que ce corps avait réellement une origine météorique.

La marche qu'il faut suivre dans l'analyse des météorites a été fixée par Laugier, dans ses recherches sur les aérolithes de Lipna et de Zaborzyca.

Laugier a également analysé plusieurs combinaisons salines naturelles. Nous avons de lui une analyse rigoureuse du chromate de fer des monts Ouraliens, en Sibérie; une autre du fer phosphaté, cristallisé, de l'Ile-de-France.

En 1813, Laugier publia un travail analytique capital sur les minerais qui contiennent du cobalt et du nickel; c'est à la suite de ce mémoire que Laugier fit connaître ce procédé si intéressant de séparation du cobalt et du nickel, basé sur l'inégale solubilité, dans l'ammoniaque, des oxalates de cobalt et de nickel.

La mine d'urane d'Autun a été considérée pendant longtemps comme formée principalement par de l'oxyde d'urane: Laugier a démontré que ce minerai était un phosphate d'urane.

Laugier a fait connaître une méthode qui permet d'extraire l'osmium de la mine de platine.

On lui doit aussi un procédé de purification des oxydes de titane et de cérium.



Laugier s'est occupé également de recherches sur les matières organiques et principalement sur les concrétions calculeuses.

Il a été le premier à faire remarquer la différence qui existe entre les calculs vésicaux des herbivores, qui contiennent toujours du carbonate de chaux, et ceux des animaux carnivores qui contiennent différents phosphates.

Il a démontré que l'eau de chaux, agissant sur la substance azotée qui sert de ciment, peut désagréger certains calculs et augmenter la solubilité dans l'eau de l'acide urique.

On lui doit l'analyse d'un *calcul mural*, formé presque exclusivement d'oxalate de chaux, trouvé chez un individu qui se nourrissait habituellement de mets accommodés avec de l'oseille.

Il a analysé un calcul salivaire d'un animal herbivore, composé de phosphate et de carbonate de chaux, tandis qu'un calcul vésical du même animal était composé uniquement de carbonate calcaire.

Telles sont les principales publications de Laugier; on voit que, dans tous ses travaux, le professeur du Muséum a constamment appliqué ses recherches, avec une grande habileté, aux questions qui intéressent les sciences naturelles.

BERTHIER, né à Nemours le 3 juillet 1782, mort le 24 août 1861.

Berthier, reçu à seize ans élève à l'École polytechnique, eut la bonne fortune d'entendre les leçons de Monge, de Berthollet et de Fourcroy. Il entra à l'École des mines en 1801 : il fut appelé au laboratoire central de l'École des mines pour travailler sous la direction de Descotils et l'aider dans la publication d'un traité de docimasiae.

Après avoir consacré quelques années au service des mines, comme ingénieur, il fut appelé à la mort de Descotils, en 1816, à la place de professeur de docimasiae et de chef du laboratoire de l'École des mines; il occupa cette importante fonction pendant plus de trente années; il fut le chef de cette école chimique des ingénieurs des mines, qui a produit des savants éminents tels que Regnault, Ebelmen, Daubrée.

Pendant trente années il a publié, sans interruption, des travaux de première importance sur la chimie minérale et ses applications à la métallurgie, à la minéralogie et à l'agriculture : je les analyserai, en prenant pour guide une notice excellente qui est due à M. Daubrée.

Parmi les travaux de chimie minéralogique dus à Berthier, je citerai principalement ceux qui portent sur les minerais utiles. Il se livra d'abord à des recherches intéressantes sur le *fer hydraté* et montra que ce minerai est une espèce véritable qui contient des quantités d'eau constantes.

Il étudia ensuite le *fer carbonaté* que l'on avait considéré comme un mélange de chaux carbonaté et d'oxyde de fer; il montra qu'il constitue une espèce véritable : constatant la présence du manganèse dans cette espèce de minerai, il prouva qu'elle convient essentiellement à la fabrication des *fontes à acier*; la pratique est venue confirmer entièrement les opinions de Berthier; car on sait aujourd'hui que les meilleures fontes, pour la fabrication de l'acier, sont celles

qui ont été fabriquées avec des minerais manganésifères; lorsque ce dernier corps fait défaut, ou en ajoute dans le lit de fusion.

Depuis longtemps on avait signalé les qualités d'un minerai connu sous le nom de *mines douces*; Berthier a prouvé que les avantages de cette mine sont dus à l'élimination, par l'acide carbonique, de la magnésie contenue dans le fer spathique.

Berthier confirma les analyses de Vauquelin en démontrant la présence du phosphore dans le fer carbonaté des houillères, auquel il donna le nom de *fer carbonaté argileux*.

Dans ses études sur les différentes combinaisons naturelles du fer, Berthier constata que le minéral désigné antrefois sous le nom de *fer azuré* est une combinaison de phosphate de protoxyde de fer avec de l'eau.

On doit à Berthier de nombreuses recherches sur les minerais de zinc; il constata en outre la présence du réalgar dans certaines mines de cinabre et indiqua la méthode qu'on doit suivre dans son traitement.

Dans ses recherches sur les ciments hydrauliques qui complètent l'admirable travail de Vicat, Berthier démontra que, dans les ciments hydrauliques, les oxydes de fer et de manganèse sont passifs, et que la présence de l'alumine donne de la dureté à ces ciments.

C'est Berthier qui a le premier appelé l'attention des savants et des industriels sur l'importance de ces minéraux que l'on désigne sous le nom d'*alunite*, qui cèdent aux acides de la potasse et de l'alumine, et qui servent aujourd'hui à la fabrication du sulfate d'alumine et à celle de l'alun.

La constitution des argiles a été fixée par Berthier; il a séparé avec raison certains silicates hydratés d'alumine, des argiles qui en diffèrent par leur composition et leur mode de formation; ce sont les recherches chimiques de Berthier sur les silicates qui permettent d'expliquer facilement la décomposition du feldspath, la production du kaolin et la présence des silicates alcalins dans la terre arable.

Les analyses d'eaux minérales faites par Berthier peuvent être, sous le rapport de l'exactitude, placées à côté de celles de Berzélius.

Je n'ai pas à insister ici sur les mémoires de Berthier qui se rapportent à la géologie pure ou à la minéralogie; je dirai seulement qu'on lui doit ce procédé synthétique qui permet de reproduire, par la fusion de la silice et des différentes bases, un grand nombre de silicates naturels.

*Aussi Berthier doit-il être considéré comme un des fondateurs de la minéralogie synthétique.*

Dans ses belles recherches sur les cendres des végétaux, Berthier démontre que, chez les végétaux, chaque organe s'approprie, suivant sa nature, les éléments minéraux qui lui conviennent, et *les choisit* en proportions différentes parmi tous ceux que la sève tire du sol.

En 1859, la Société centrale d'agriculture de France, en reconnaissance des services que les travaux de Berthier avaient rendus à l'agriculture, lui a donné une médaille d'or à l'effigie d'Olivier de Serres.

De tous les travaux de Berthier, il n'en est pas de plus important et de plus utile que ceux qu'il a publiés sur *la diffusion du phosphore*.

Dès 1818, Berthier démontre que la pyrite de Wissant, qui se trouve dans le Pas-de-Calais, contient du phosphate de chaux.

Deux ans après, il trouve aussi le phosphate de chaux dans des nodules recueillis au cap de la Hève près du Havre.

Par suite de cette découverte de Berthier, tout à fait imprévue, l'attention se porta en Angleterre sur des rognons semblables à ceux qui venaient d'être trouvés en France, et le phosphate minéral donna lieu à des recherches nombreuses ; il fut trouvé dans un grand nombre de localités en proportions presque inépuisables : son emploi en agriculture, dans la fabrication des engrais chimiques, constitue aujourd'hui une des plus belles applications de la chimie.

En 1852 des rognons de phosphate de chaux, ayant la même position que ceux d'Angleterre, étaient trouvés dans les départements du Nord et des Ardennes.

Plus tard on les a découverts également dans le midi de la France, dans les départements de l'Isère, de la Drôme, de la Savoie, et jusque dans ceux des Alpes-Maritimes et du Var.

Aujourd'hui, la chaux phosphatée est reconnue en France dans quarante départements.

Dans le terrain crétacé d'autres régions de l'Europe, on a retrouvé la chaux phosphatée, la phosphorite, en Bohême, dans le nord de l'Allemagne, en Bavière, en Russie, en Espagne et en Portugal.

La phosphorite a été reconnue également en Westphalie dans les argiles schisteuses noires du bassin du Rhin.

On a trouvé dans le Nassau une sorte de phosphate qui contient du fluor.

Le phosphate de chaux introduit dans certains terrains, surtout à l'état de phosphate acide de chaux, leur donne une fertilité aujourd'hui incontestée.

Cette grande application de la chimie à l'agriculture est due en partie aux travaux que Berthier a publiés sur la diffusion du phosphore dans les différents terrains.

Les nombreux services que Berthier a rendus à la métallurgie par la publication de ses travaux sont aujourd'hui reconnus par tous les ingénieurs : *Arago a dit avec raison qu'il n'est peut-être pas d'opération métallurgique que les nombreux travaux de Berthier n'aient contribué à expliquer et à perfectionner.*

Son attention s'est portée d'abord sur l'analyse des combustibles, qui jouent un si grand rôle en industrie.

Il détermine leur pouvoir calorifique en les chauffant avec un excès d'oxyde de plomb, de manière à ce que toute la partie combustible soit transformée en eau et en acide carbonique par l'oxygène de l'oxyde métallique ; le plomb réduit forme au fond du creuset dans lequel s'est faite la calcination, un culot de plomb que l'on pèse : ce poids fait connaître le pouvoir calorifique du combustible.

Berthier a fait ensuite une étude approfondie de tous les silicates fusibles qui se forment dans les opérations métallurgiques et qui portent le nom de scories, de laitiers.

Sachant que la réussite des opérations métallurgiques dépend souvent de la fusibilité des silicates qui doivent prendre naissance, Berthier s'est appliqué à chercher les influences qui peuvent faire varier cette fusibilité.

Il a reconnu que cette fusibilité des silicates dépend de trois causes, de la fusibilité propre de la base ou des bases combinées à la silice, de l'énergie chimique de la base et de sa proportion; il a démontré, en outre, un fait de grande importance et dont on tire un parti utile, non seulement en métallurgie, mais aussi dans la fabrication des verres et des émaux : c'est qu'un silicate formé de plusieurs bases est toujours plus fusible que les silicates simples qui constituent le mélange.

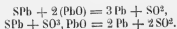
En tenant compte des travaux de Berthier, et en ajoutant dans le haut fourneau tantôt de la chaux, tantôt de la silice ou de l'argile, les ingénieurs peuvent surmonter aujourd'hui les difficultés nombreuses qui se présentent dans la conduite de leur appareil : *c'est donc à Berthier qu'est due la partie importante de la théorie du haut fourneau qui se rapporte aux laitiers.*

Si les ingénieurs sont arrivés à enlever le soufre des fontes en faisant varier la composition chimique des laitiers et en les rendant calcaires, s'ils produisent aujourd'hui si facilement des fontes manganésées, et s'ils éliminent en partie le phosphore des fontes, c'est à Berthier qu'ils le doivent.

Les plus grands perfectionnements introduits dans la métallurgie du fer, c'est-à-dire l'utilisation de la chaleur perdue des hauts fourneaux et l'amélioration produite par l'emploi de l'air chaud, sont dues aux découvertes et aux publications de Berthier.

C'est lui également qui, dans ses études sur l'action que les oxydes et les sulfates exercent sur les sulfures métalliques, a expliqué les principales réactions chimiques qui se produisent dans les métallurgies du plomb, du cuivre, de l'antimoine, etc.

Il a démontré, en effet, qu'un métal comme le plomb se produit facilement lorsqu'on fait réagir sur son sulfure, c'est-à-dire sur le minerai, l'oxyde ou le sulfate de plomb.



Ces réactions, dont on constate si facilement la réalité dans le laboratoire, se produisent en grand dans la métallurgie du plomb, comme Berthier l'a démontré.

Berthier a enfin couronné son œuvre scientifique, qui est, comme on le voit, considérable, par la publication de son *Traité des essais par la voie sèche*.

Ce livre est d'une importance scientifique exceptionnelle. Il contient d'abord un grand nombre de découvertes et des procédés analytiques qui appartiennent à l'auteur : il est remarquable, en outre, par la richesse et l'exactitude des faits qu'il contient, par l'ordre dans lequel ces faits sont groupés et par la concision avec laquelle ils sont exposés.

Les analyses par la voie sèche sont employées assez rarement dans le laboratoire, mais elles sont surtout utilisées dans les usines; elles ont toujours moins de précision que les analyses par voie humide, mais elles sont précieuses par leur rapidité. Elles ont l'avantage d'imiter en petit, dans le laboratoire, les opérations qui se feront en grand dans l'usine. Un essai de minerai de fer par la voie sèche ressemble beaucoup à la réduction qui se produira dans le haut

fourneau : l'opérateur peut apprécier ainsi la nature de sa fonte, de son laitier, et calculer la composition à donner à son lit de fusion : tous les documents sur la voie sèche qui sont utiles aux ingénieurs se trouvent donc au grand complet dans le bel ouvrage de Berthier.

On voit, d'après ce résumé des travaux de Berthier, que ce savant éminent se présente avec une physionomie scientifique réellement originale, et qu'il doit être considéré comme le type des ingénieurs des mines qui ont fait avancer, par leurs travaux, la science et l'industrie.

WOLLASTON, né à Londres en 1766, mort en 1828.

Wollaston fut un chimiste célèbre et en même temps un habile physicien. Il est remarquable surtout par la netteté de ses vues et la précision de ses expériences.

Il publia en 1797 un travail sur les sécrétions urinaires et gouteuses; à cette époque il venait d'être reçu docteur en médecine.

Il fit en 1805 la découverte du *palladium* et du *rhodium* dans la mine de platine, et démontra, avec une grande habileté, les différences qui séparaient les deux nouveaux métaux de l'osmium et de l'iridium, que Tenant avait découverts précédemment.

Les recherches chimiques de Wollaston ont eu pour but principalement de préparer le platine pur et d'accroître encore sa malléabilité.

Pour obtenir des fils de platine d'une ténuité extrême, Wollaston eut l'idée ingénieuse de recouvrir un fil de platine d'une couche mince d'argent et de passer ensuite ce fil à la filière : en enlevant l'argent superficiel avec l'acide nitrique, Wollaston obtint ainsi des fils de platine d'une grande finesse.

Wollaston appliqua, le premier, les vases de platine à la concentration de l'acide sulfurique.

Il dota la cristallographie d'un instrument très précieux, qui est le goniomètre à réflexion.

Plusieurs publications de Wollaston ont eu pour but d'établir, contrairement à la théorie de Volta, que le dégagement de l'électricité avait toujours une origine chimique.

Wollaston, dans un de ses plus beaux mémoires sur les sels neutres ou acides et principalement sur les oxalates, donna une démonstration rigoureuse et expérimentale de la loi des proportions multiples de Dalton : les analyses de Wollaston ont eu pour effet de lever tous les doutes qui pouvaient exister encore, dans l'esprit de quelques chimistes, sur la réalité de cette grande loi chimique.

Il publia en 1814 un ouvrage important ayant pour titre : *Échelle synoptique des équivalents chimiques*.

On lui doit aussi quelques mémoires de chimie organique sur une nouvelle espèce de calcul urinaire contenant l'oxyde cystique, et sur la composition chimique du sang.

Wollaston appartient donc à cette classe si importante de savants éminents

qui ont fait avancer la science par des découvertes portant la fois sur la physique et la chimie.

SERTURNER, né en 1783; mort en 1841, à Hameln.

Le nom de Serturner est attaché principalement à la découverte de la première base organique connue à l'état de liberté, la morphine.

On doit à Serturner les publications suivantes :

Sur l'attraction des acides et des bases. — Découvertes dans le domaine physico-chimique. — Sur les acides de l'opium. — Découvertes de l'acide méconique. — Sur la transformation de quelques corps organiques par l'action des alcalis. — Sur les principes actifs de divers médicaments. — Sur le borax. — Action des acides sur les combustibles. — Sur le tannin. — Sur l'acide gallique. — Sur la morphine. — Sur les poisons les plus redoutables retirés des végétaux. — Sur les combinaisons des acides avec les bases. — Sur les chlorures.

DULONG, né à Rouen en 1785; mort en 1838.

Dulong fut à la fois un chimiste habile et un grand physicien : il a été professeur à la Sorbonne et directeur des études à l'École polytechnique. Il fut, comme tant d'autres chimistes éminents, élève et préparateur de Thenard : il a laissé dans l'esprit de tous ceux qui l'ont connu, le souvenir du savant le plus modeste, du juge scientifique le plus impartial, de l'ami le plus sûr et du maître le plus bienveillant.

Je n'ai jamais oublié avec quelle bonté il venait me donner ses conseils si précieux, dans le laboratoire de Gay-Lussac, à l'École polytechnique, où je faisais mes débuts sous la direction amicale de Pelouze : c'est lui qui voulut bien me présenter à Berzelius et me mettre en relation avec le grand chimiste suédois.

Les travaux de physique publiés par Dulong sont hautement appréciés par tous les physiciens ; je ne parlerai ici que de ses mémoires de chimie.

Dans un mémoire inséré dans les *Annales de chimie* en 1819, Dulong et Petit ont fait connaître les chaleurs spécifiques d'un grand nombre de corps simples, principalement de métaux, et sont arrivés, dans leurs recherches, à cette conséquence générale, c'est que les chaleurs spécifiques des corps qu'ils avaient examinés étaient inversement proportionnelles à leurs poids atomiques.

Cette loi était vraie : seulement, quelques nombres donnés par Dulong et Petit ont été modifiés à la suite des grands travaux sur les chaleurs spécifiques qui ont été publiés par Regnault à partir de 1840.

Dulong et Petit n'ont pas manqué de faire remarquer dans leur mémoire que la détermination des poids atomiques, d'après la loi des proportions, laissait souvent le choix entre plusieurs chiffres : « Il existe toujours, disent-ils, quelque chose d'arbitraire dans la fixation du poids spécifique des molécules élémentaires ; mais l'indétermination ne porte au plus que sur deux ou trois nombres qui ont entre eux les rapports les plus simples : la seule inspection des

» nombres obtenus donne lieu à un rapprochement trop remarquable par sa  
 » simplicité pour ne pas y reconnaître, immédiatement, l'existence d'une loi  
 » physique susceptible d'être généralisée et étendue à toutes les substances  
 » élémentaires. En effet, les produits dont il s'agit et qui expriment les capacités  
 » des atomes de différentes natures, approchent tellement d'être égaux entre  
 » eux, qu'il est impossible que les différences très légères qu'on y remarque ne  
 » tiennent pas aux erreurs inévitables, soit dans la mesure des capacités, soit  
 » dans les analyses chimiques. »

Les expériences ultérieures ont démontré que toutes ces appréciations étaient exactes : Dulong et Petit avaient donc fait une découverte de premier ordre. Ils avaient trouvé une des lois les plus importantes de la chimie, qu'ils ont exprimée de la manière suivante : *les atomes de tous les corps simples ont exactement la même capacité pour la chaleur.*

Parmi les travaux de Dulong qui portent sur la chimie pure, je citerai ici ses belles observations sur l'action que certains sels solubles, tels que les carbonates alcalins, exercent sur les sels insolubles : c'est ce que l'on nomme, en chimie, *la loi de Dulong.*

Ce savant éminent a démontré que, par une ébullition prolongée, tous les sels insolubles peuvent être entièrement décomposés par les dissolutions de carbonates alcalins employées en excès.

Cette observation si importante au point de vue de la statique chimique, est utilisée à tous moments dans l'analyse et permet de reconnaître la nature d'un acide et d'une base engagés dans une molécule saline.

On doit à Dulong la découverte d'un nouvel acide oxygéné du phosphore, qu'il nomma *acide hypophosphoreux* : ce travail était difficile et montre toute l'habileté chimique de son auteur ; par cette publication Dulong mit fin à de longues discussions élevées, par les chimistes les plus distingués, sur les combinaisons du phosphore avec l'oxygène.

Dans un mémoire non moins intéressant que le précédent, Dulong donna le moyen de condenser, à l'état liquide, ce curieux acide double que l'on nomme *acide hyponitrique* et qui doit être représenté par la formule  $Az^2O^8$ .

Un des travaux les plus remarquables de Dulong est celui qu'il a publié sur la constitution de l'acide oxalique et celle des oxalates.

C'est dans ce mémoire que Dulong a proposé de considérer l'acide oxalique  $C^2O^3,HO$  comme un hydracide qui serait alors représenté par la formule  $C^2O^4H$  ; l'acide oxalique deviendrait ainsi un hydrure d'acide carbonique : les oxalates auraient alors pour formule  $C^2O^4M$  : en étendant cette considération à tous les acides hydratés, ces corps seraient assimilés aux hydracides et deviendraient des hydrures de radicaux composés.

C'est cette théorie de Dulong qui a été reprise, dans ces dernières années, et qui est adoptée aujourd'hui par un certain nombre de chimistes.

Dulong fit aussi d'intéressantes observations sur l'influence chimique de l'oxygène dans la respiration.

De tous les mémoires de chimie dus à Dulong, celui qui a produit la plus grande sensation est son travail sur le *chlorure d'azote*

En faisant agir le chlore sur l'ammoniaque et les sels ammoniacaux, Dulong

fit la découverte d'un des corps les plus curieux, mais en même temps les plus dangereux de la chimie.

Le chlorure d'azote est devenu le type de tous les composés détonants que l'azote peut produire dans sa combinaison avec les métalloïdes et les métaux.

Le chlorure d'azote, en effet, détone sous les influences les plus faibles : par l'agitation, le frottement, par la chaleur, souvent par l'action des corps divisés.

Sans se laisser arrêter par les dangers que présentait un pareil corps, Dulong en traça l'histoire d'une manière complète et fit connaître sa composition. En exécutant ce travail, il eut plusieurs accidents graves, dont il fut deux fois victime : il montra ainsi que, lorsqu'il s'agit de conquérir à la science des découvertes importantes, un savant, comme lui, a toujours le courage d'affronter les plus grands dangers. Dulong perdit un œil et deux doigts de la main droite, en exécutant ses recherches sur le chlorure d'azote.

Le cours que Dulong faisait à la Sorbonne a toujours été considéré comme un modèle d'enseignement scientifique; ses leçons formaient un livre qu'on aurait pu livrer immédiatement à l'impression.

Dulong était né pauvre et est mort pauvre; il était orphelin à quatre ans; il a été reçu à seize ans élève de l'École polytechnique; les exigences de la vie l'obligèrent à se livrer pendant un certain temps à la profession de la médecine, dans les quartiers les plus pauvres de Paris. Il n'y fit pas fortune; si sa clientèle s'augmentait rapidement, sa petite fortune diminuait avec rapidité : car Dulong ne vit jamais un malheureux sans le secourir; il avait un compte ouvert chez un pharmacien au profit de ses malades pauvres, qui, sans cela, n'auraient pas pu faire usage de ses prescriptions.

Dulong, comme l'a dit Arago, n'a laissé à sa femme et à ses enfants, pour toute fortune, que le souvenir de ses glorieux travaux.

EBELMEN, né le 10 juillet 1814; mort le 31 mars 1852.

Ebelmen fut reçu à l'École polytechnique en 1831; il sortit de l'École l'un des premiers et entra en 1833 dans le corps des mines.

Envoyé à Vesoul comme ingénieur des mines, il publia plusieurs mémoires qui furent remarqués de son éminent maître Berthier, qui le fit revenir à Paris comme adjoint au professeur de docimasie de l'École des mines : il fut nommé ensuite répétiteur à l'École polytechnique, puis directeur de la manufacture de Sèvres.

Ebelmen appartient donc à cette liste si nombreuse et si belle d'anciens élèves de l'École polytechnique devenus ensuite des hommes de science éminents.

Heureux le pays qui possède une pareille École, qui forme non seulement des ingénieurs et des officiers d'une haute distinction, mais qui est aussi une véritable pépinière de savants.

C'est principalement à l'École polytechnique que se recrute l'Académie des sciences.

Lorsque j'ai eu l'honneur, comme président de l'Académie des sciences, de prononcer, à l'occasion des distributions de prix académiques, le discours réglementaire, j'ai été heureux de dire que j'avais devant moi vingt-cinq confrères,



sortis de notre École polytechnique : c'est dans le laboratoire de l'École polytechnique que se sont formés presque tous les chimistes français; c'est là qu'Ebellen a fait plusieurs de ses importants travaux.

Ebellen qui a eu, hélas! une vie bien courte, car il est mort à trente-huit ans, a publié un grand nombre de travaux toujours remarquables par leur exactitude rigoureuse et souvent aussi par leur élévation et leur originalité. Il a appliqué ses connaissances si variées et son talent en chimie à la solution des problèmes qui concernent la minéralogie, la géologie et la métallurgie.

L'Académie des sciences éprouvera toujours le regret de ne pas avoir compté Ebellen dans son sein; l'échec qu'il a éprouvé lorsque de Senarmont lui a été préféré, a peut-être abrégé sa vie.

Etant ingénieur à Vesoul, Ebellen fit paraître d'abord plusieurs notes intéressantes sur un nouveau mode d'analyse des minerais de manganèse, sur une méthode qui permet de reconnaître le sélénium dans le soufre, sur une nouvelle espèce de sous-sulfate de fer trouvée dans les mines de Ronchamps, sur un péridot produit dans le haut fourneau de Leveux.

Mais de tous les mémoires publiés à cette époque par Ebellen, le plus intéressant est celui qui a pour titre : *Expériences relatives à l'emploi du bois en nature dans les hauts fourneaux* : c'est un début remarquable dans les études de chimie métallurgique qu'Ebellen devait ensuite pousser si loin.

Les expériences d'Ebellen ont appris que les matières volatiles que dégage le bois, en se carbonisant, ne pouvaient être utilisées dans les hauts fourneaux, ni pour produire de la chaleur, ni pour réduire le minerai.

Je ne ferai que citer ici les mémoires très intéressants qui ont été publiés par Ebellen sur les questions suivantes :

Nouveau procédé d'analyse chimique. — Altération spontanée des houilles pyriteuses. — Analyse de l'hématite rouge et arsenifère. — Présence du chrome dans les minerais de fer de la Haute-Saône. — Premier mémoire sur la composition des gaz des hauts fourneaux et sur le parti qu'on peut en tirer comme combustible. — Utilisation des résidus de la préparation du chlore. — Présence de l'arsenic dans les minerais de fer de la Haute-Saône. — Description d'un oxyde de manganèse alcalifère de la Haute-Saône. — Méthode pour extraire l'urane de la pechblende. — Description du peroxyde d'urane et de deux hydrates de cet oxyde. — Examen chimique et cristallographique des sels d'urane. — Détermination du poids atomique de l'urane. — Sur la composition du wolfram. — Sur un nouveau chlorure de titane. — Sur un nouveau mode d'emploi de l'acide sulfhydrique dans les analyses. — Sur un nouveau procédé de séparation des alcalis et de la magnésie. — Analyse du cuivre gris de Mouzaïa. — Analyse du Kupfernickel d'Alger.

Ebellen n'a fait qu'une courte apparition dans la chimie organique, mais c'est pour y laisser une marque ineffaçable de son talent : on lui doit la découverte si intéressante des éthers silicique et borique.

Il a prouvé que les éthers siliciques se décomposent dans l'eau, et produisent ainsi une véritable hydrophane artificielle, qui a la composition et toutes les propriétés de l'hydrophane naturelle et qui est assez dure pour rayer le verre.

Il publia en collaboration avec M. Bouquet des recherches fort intéressantes sur les éthers borique et sur l'éther sulfurique.

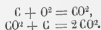
Ces travaux d'Ebelmen sont importants, sans doute, et montraient déjà tout le talent chimique du jeune ingénieur.

Ceux que je vais analyser actuellement sont de premier ordre, et donnent à Ebelmen une place des plus élevées dans l'histoire de la chimie : je veux parler de ses recherches sur la métallurgie, sur la décomposition des roches et sur la production artificielle des minéraux.

Dans son mémoire *sur la chaleur de combustion du carbone et de l'oxyde de carbone*, il a donné la preuve de la netteté et de la puissance de son esprit. Appliquant à la théorie du haut fourneau les recherches de Dulong sur les chaleurs de combustions, il démontre que dans une partie du haut fourneau il doit se faire un refroidissement considérable par suite de l'abaissement de température, et l'absorption de chaleur latente qui a lieu par la transformation de l'acide carbonique en oxyde de carbone.

Ebelmen a donc établi un fait fondamental qui rend compte de tant de phénomènes constatés par la pratique : *c'est que si le charbon brûlant sous l'influence d'un excès d'oxygène produit de la chaleur en se transformant en acide carbonique, il produit du froid lorsque, en réagissant sur l'acide carbonique, il est brûlé et donne naissance à de l'oxyde de carbone.*

Ces deux réactions sont représentées, comme on le sait, par les formules suivantes :



La première donne de la chaleur, tandis que la seconde produit du froid.

En s'appuyant sur ce principe, Ebelmen put expliquer les résultats si différents en métallurgie donnés par le coke et le charbon de bois.

Continuant ses expériences métallurgiques, Ebelmen publia un second mémoire *sur la composition et l'emploi des gaz des hauts fourneaux.*

M. Aubertot, maître de forges français, eut, le premier, l'idée d'utiliser les gaz combustibles que le haut fourneau laisse perdre : c'est là certainement une des plus grandes inventions de la métallurgie, dont l'utilité a été mise nettement en évidence par les travaux d'Ebelmen.

Ebelmen, retirant, au moyen d'un appareil très ingénieux de son invention, les gaz qui circulent dans un haut fourneau depuis la tuyère jusqu'au gueulard, put déterminer leur composition à toutes les hauteurs de l'appareil, leur changement de nature, leur valeur calorifique ; il établit en un mot la théorie complète des phénomènes qui se produisent dans le haut fourneau.

Il a démontré que la température élevée de la moitié inférieure de l'ouvrage n'est développée qu'à la condition d'un grand abaissement de température résultant de la transformation de l'acide carbonique, premier produit de la combustion du charbon, en oxyde de carbone. Il a prouvé que cet oxyde de carbone réduit dans la *cure* les quatre cinquièmes du minerai, et que dans le haut fourneau on utilise à peine le tiers de la chaleur que l'on pourrait employer utilement : ces résultats si importants d'Ebelmen démontrent toute l'importance de la découverte de M. Aubertot.

Les recherches d'Ebelmen ont eu encore une autre résultat, au point de vue des

applications industrielles ; elles ont certainement mis sur la voie d'une grande invention moderne : je veux parler du *four Siemens, des fours à gaz*, dans lesquels les combustibles solides sont remplacés par des gaz, et qui, au moyen des récupérateurs de chaleur, produisent aujourd'hui, d'une manière régulière, les températures les plus élevées.

A la suite de ses travaux sur les gaz des hauts fourneaux, Ebelmen a énoncé nettement la conclusion suivante, que la pratique a confirmée : c'est qu'il serait avantageux dans beaucoup de cas de brûler les combustibles réduits à l'état gazeux, plutôt qu'à l'état solide, et qu'il serait possible de produire la chaleur nécessaire au travail du fer en employant des combustibles solides, même de mauvaise qualité.

Ces résultats si importants, obtenus par Ebelmen, et qui avaient la haute approbation des savants et des industriels, l'engagèrent à poursuivre ses recherches de chimie industrielle, et il publia successivement des mémoires :

Sur la composition des gaz des foyers d'affinerie. — Sur la carbonisation du bois. — Sur la composition des gaz des foyers métallurgiques. — Sur la carbonisation du bois en meules. — Sur les générateurs à gaz des usines d'Audincourt. — Sur la composition des gaz qui se dégagent des fours à coke.

Les travaux d'Ebelmen ont jeté le plus grand jour sur les théories si complexes de l'affinage de la fonte.

C'est lui qui a démontré, par expérience, que dans la première période de l'affinage, si le fer commence d'abord par s'oxyder, c'est cet oxyde de fer, ainsi formé, et celui que l'on ajoute, qui réagissent, par leur oxygène, sur le carbone et le silicium de la fonte, et donnent du fer métallique.

La chaleur développée par la combustion du fer et du silicium n'est pas suffisante pour compenser celle qui est nécessaire à la séparation de l'oxygène du métal ; aussi se fait-il dans ce cas un refroidissement.

Dans la seconde période de l'affinage, la combustion du reste du carbone et du silicium se faisant devant les tuyères, il se produit là un dégagement considérable de chaleur, dont une partie cependant devient latente, parce que la première réaction de l'oxyde de fer sur la fonte continue encore.

Il résulte de ces observations d'Ebelmen, que si l'on veut utiliser les gaz provenant de l'affinage, il est mieux de prendre ceux de la première période de l'affinage, qui contiennent des corps combustibles et qui ne sont pas mêlés à de l'oxygène libre.

Ces magnifiques recherches de chimie métallurgique que je viens de résumer, ont été complétées par des études sur la carbonisation du bois en meules : elles démontrent que dans cette opération le bois se partage en deux parties, et que l'une est consommée pour fournir la chaleur nécessaire à la distillation de l'autre.

J'arrive actuellement aux beaux travaux d'Ebelmen qui se rapportent à la décomposition des roches. On voit ici Ebelmen s'élever, de l'analyse de quelques roches, aux considérations les plus élevées, sur l'histoire géologique du globe,

et démontrer les relations qui existent entre l'atmosphère et la décomposition des roches.

Au moment où Ebelmen exécutait ce grand travail, il était, comme moi, répétiteur à l'École polytechnique; c'est ainsi que s'établirent entre nous deux des rapports d'une amitié réelle.

Les mémoires de géologie chimique publiés par Ebelmen l'ont conduit à des résultats dont il est facile d'apprécier la haute portée.

Ebelmen a reconnu d'abord que, dans la décomposition des roches ne contenant pas d'alumine, la silice, la chaux et la magnésie se trouvent éliminées. Dans la décomposition des roches contenant de l'alumine et des alcalis, l'alumine se concentre au contraire dans le résidu en retenant une partie de la silice et en fixant de l'eau : le produit final se rapproche de plus en plus des argiles.

Ces deux principes ont servi à Ebelmen pour expliquer un grand nombre de faits qui se rapportent à la constitution du globe et à la formation des argiles.

Ebelmen ayant constaté, dans la décomposition des roches, la peroxydation de certains métaux, tels que le fer et le manganèse, aborde alors une des questions les plus intéressantes de l'histoire naturelle du globe : il détermine les rapports qui existent entre les phénomènes de l'altération des roches et leur composition.

Il démontre qu'en s'altérant, les roches ont dû fixer des quantités considérables d'oxygène et surtout d'acide carbonique, et il prouve, par un calcul très simple, qu'une faible épaisseur de roche plutonique décomposée solidifierait complètement l'acide carbonique contenu dans l'air; or, les couches argileuses immenses des terrains stratifiés, résultant de la décomposition des roches plutoniques, accusent la solidification de quantités d'acide carbonique hors de toute proportion avec celles qui existaient dans l'air.

Ebelmen n'admet pas cependant qu'aux époques géologiques l'air ait eu une autre composition que celle qu'il a aujourd'hui, et il démontre que les éléments minéraux concourent, par des réactions inverses les uns des autres, à maintenir dans des proportions invariables les éléments qui forment l'air atmosphérique.

Si dans la formation des roches ignées la silice a dégagé des quantités considérables d'acide carbonique provenant des carbonates, comme elle le fait encore aujourd'hui dans les volcans, cet acide carbonique est absorbé par le fait même de la décomposition de ces roches silicatées.

Des causes minérales peuvent aussi, d'après Ebelmen, concourir au dégagement de l'oxygène que les roches absorbent, soit lorsque les oxydes passent au maximum d'oxydation, soit quand les sulfures se sulfatisent. S'appuyant en effet sur les faits qu'il a observés, il démontre que les sulfates métalliques et les oxydes se sont changés et se changent constamment en sulfures, dans les tourbières, et par le contact des matières organiques, sur le bord de la mer, il se dégage alors de l'acide carbonique; c'est sous cette forme d'acide carbonique que les végétaux décomposent ensuite, que le sol restitue à l'air l'oxygène que les roches en se décomposant ont absorbé.

Par ces études de chimie géologique, Ebelmen a donc dévoilé une des plus belles harmonies de la nature, en démontrant la solidarité qui existe entre la terre et l'air atmosphérique. Cette belle découverte peut être comparée à celle

de Priestley sur l'amélioration, par les plantes, de l'air vicié par la combustion et la respiration.

*Tous ces brillants travaux d'Ebelmen devaient être couronnés par ses grandes découvertes sur la production artificielle des minéraux et des pierres précieuses.*

Dans ce genre de recherches, Ebelmen a choisi une voie différente de celles que Berthier et Mitscherlich avaient suivies pour produire des minéraux artificiels.

Au lieu d'obtenir des minéraux artificiels par fusion ou par volatilisation, Ebelmen les a produits *par évaporation au rouge des dissolvants*, qui laissent cristalliser alors les minéraux, comme une dissolution saline laisse cristalliser un sel en s'évaporant lentement.

Pour produire cette évaporation au rouge, il mit à profit des fours à porcelaine qu'il trouva dans la Manufacture de Sèvres, dont il était devenu le directeur, ou bien les fours à feu continu qu'un de nos industriels les plus distingués, M. Bapterosses, mit généreusement à sa disposition.

Ebelmen n'obtint pas seulement ses minéraux artificiels cristallisés par voie de volatilisation au rouge des dissolvants; mais il les produisit encore par déplacement chimique des corps les uns par les autres dans des bains vitreux et fondus, ou par des doubles décompositions produites dans les mêmes conditions.

Les dissolvants fusibles et volatils au rouge, dont Ebelmen a fait usage, varient avec la nature des corps cristallisés qu'il veut produire : ce sont principalement l'acide borique, le borate de soude, l'acide phosphorique.

Par cette méthode, Ebelmen a obtenu successivement presque tous les spinelles, qui cristallisent en octaèdres et qui résultent de la combinaison d'un équivalent des sesquioxydes, tels que le peroxyde de fer, l'alumine, le sesquioxyde de chrome, avec un équivalent de protoxyde, tels que le protoxyde de fer, la chaux, la magnésie. Il a formé également ainsi le périclote, l'émeraude en cristaux hexagones blancs ou verts; les aluminates cristallisés de cobalt, de manganèse, de baryte, de chaux, les cristaux de cymophane, les différents corindons blancs ou colorés, tels que le rubis et le saphir, des cristaux d'acide titanique, d'acide niobique et d'acide tantalique, la magnésie cristallisée en cristaux cubo-octaèdres semblables à la périkase de la Lomma, des cristaux de peroxyde de nickel, d'oxyde de cobalt, de fer oxydulé.

On voit donc que, par ces beaux travaux, Ebelmen a trouvé un procédé qui lui a permis de reproduire artificiellement et à l'état cristallisé presque tous les minerais connus.

De pareilles découvertes ont été hautement appréciées du monde savant. Aussi, le grand physicien anglais Faraday, ayant invité Ebelmen à assister à une de ses belles leçons qu'il faisait à l'Institution Royale, exigea que le savant français vint se mettre à ses côtés.

Par un sentiment de haute délicatesse, Faraday voulait présenter à son auditoire d'élite le grand savant français, et l'associer en quelque sorte à ce bel enseignement qui a fait pendant si longtemps l'admiration de l'Angleterre savante.

REGNAULT, mort en 1878.

Regnault, fut comme Gay-Lussac et Dulong, un chimiste éminent et un physicien de premier ordre : son esprit était assez vaste pour embrasser plusieurs sciences à la fois ; il aurait pu appartenir à différentes classes d'une même Académie.

Je n'ai pas à parler ici des grands travaux que Regnault a publiés sur la physique : on sait qu'ils ont porté sur tous les points de la *chaleur statique*. Il suivait en cela les traces de Dulong ; mais il apportait dans les découvertes de son maître des modifications dues aux méthodes nouvelles dont il était l'inventeur : Dulong n'avait vu que les grandes lois générales sur la compressibilité et la dilatabilité des gaz ; Regnault mit en évidence leurs perturbations par des procédés de précision qui forment en physique un monument impérissable.

Mais c'est au point de vue chimique que je veux seulement ici envisager l'œuvre de Regnault. Je rappellerai d'abord les services éminents que le physicien a rendus aux chimistes, par ses travaux sur les coefficients de dilatation, les chaleurs spécifiques et les tensions de vapeurs.

Dans un travail qui a exercé une influence incontestable sur les progrès de la chimie organique, Regnault a démontré que le chlore, en agissant sur la liqueur des Hollandais  $C^4H^4Cl^2$ , peut lui enlever successivement les quatre équivalents d'hydrogène qui s'y trouvent et donner naissance à des produits qui ensuite engendrent des dérivés chlorés de l'hydrogène bicarboné, ayant pour formules  $C^4H^3Cl$  ;  $C^4H^2Cl^2$  ;  $C^4HCl^3$  ;  $C^4Cl^4$ .

Dans ce travail demeuré classique, il confirmait, de deux façons, la loi des substitutions de M. Dumas.

On doit à Regnault un autre mémoire également très important au point de vue des nouvelles théories chimiques, qui a pour titre : *De l'action du chlore sur les éthers chlorhydriques de l'alcool et de l'esprit de bois, et sur plusieurs points de la théorie des éthers*.

Regnault montre, dans ce travail, que l'éther chlorhydrique de l'alcool  $C^4H^5Cl$  donne, par l'action du chlore, un composé qui est isomère de la liqueur des Hollandais  $C^4H^4Cl^2$ , et qu'en prolongeant l'action du chlore sur ces deux composés chlorés, on obtient deux séries parallèles de corps substitués, qui sont également isomères : la substitution, tant qu'elle n'atteint pas le dernier terme de son action, respecte donc le groupement moléculaire des deux composés primitifs.

Dans ces mémoires, comme dans ceux qui ont été publiés sur les alcalis organiques et sur les combustibles fossiles, Regnault montre toute l'élévation et la netteté de son esprit scientifique.

Ces qualités se retrouvent dans son ouvrage de chimie, qui est le résumé de son enseignement à l'École polytechnique. Regnault a rempli en effet, avec la plus grande distinction, les deux chaires les plus élevées de la chimie et de la physique : il professait la chimie à l'École polytechnique et la physique au Collège de France.



Je n'insisterai pas ici sur les mémoires classiques que Regnault a publiés sur la *chaleur spécifique des corps simples et composés* : dans ces belles recherches on trouve la démonstration rigoureuse de la loi de Dulong et Petit.

Toutes les qualités du chimiste et du physicien se trouvent réunies dans le beau mémoire que Regnault a publié, en collaboration avec M. Reiset, sur la respiration.

Les animaux soumis aux expériences étaient placés dans un appareil admirablement conçu, où l'air était ramené toujours à sa composition normale, et qui permettait d'analyser l'air et de suivre les changements que la respiration lui faisait éprouver. Par la combinaison ingénieuse de l'appareil, les animaux pouvaient séjourner longtemps dans la cloche d'expérimentation.

C'est au moyen de cet appareil que Regnault et Reiset ont pu résoudre un certain nombre de questions que Lavoisier n'avait pas abordées dans ses recherches sur la respiration ; ils ont étudié principalement l'influence de la température et de la nourriture sur l'acte respiratoire ; ils ont constaté surtout que l'azote joue un certain rôle pendant la respiration, qu'il est tantôt absorbé, tantôt rejeté et que la quantité d'acide carbonique dégagée varie avec l'alimentation de l'animal.

RIVOT, né en 1820 ; mort en 1869.

Les mémoires de Rivot sont insérés dans les *Annales des mines* ; ses deux principaux ouvrages sont intitulés, l'un : *Principes généraux du traitement des minerais métalliques*, et l'autre : *Docimasia ou traité d'analyse des substances minérales*.

Un de ses travaux les plus importants est celui qu'il a publié, en collaboration avec M. Phillips, sur un nouveau procédé de traitement métallurgique du cuivre ; les principes nouveaux consignés dans ce mémoire ont été étendus ensuite par Rivot au traitement des minerais d'or et d'argent.

La maladie qui l'a emporté l'a empêché de mettre fin à cet important travail qui devait introduire de notables perfectionnements dans la métallurgie de métaux précieux.

Je citerai également les recherches que Rivot a publiées sur les mortiers et les ciments hydrauliques, en collaboration avec M. Chatoney ; on trouve dans ce mémoire des indications précises sur les principes qui doivent guider les ingénieurs, et sur les précautions à prendre pour prévenir la destruction des matériaux hydrauliques employés dans les constructions à la mer.

C'est dans ce travail intéressant que Rivot et Chatoney ont signalé, pour la première fois, le rôle important que joue l'alumine dans le phénomène de l'hydraulicité.

L'œuvre scientifique de Rivot est tout entière dans le grand ouvrage de docimasia, en quatre volumes, qu'il a publié de 1861 à 1866 et qui est consulté avec grand intérêt par les chimistes.

PELOUZE, né à Valognes en 1807 ; mort en 1866.

M. Pelouze fut mon maître, mon collaborateur et mon ami ; c'est dire combien je suis heureux de rappeler ici ses titres scientifiques, qui sont considérables.

Pelouze était l'élève de Gay-Lussac et resta, comme son illustre maître, l'ennemi déclaré des théories hasardées : aussi trouve-t-on dans l'œuvre scientifique de Pelouze des expériences ingénieuses, des observations pleines de finesse, des travaux d'une grande originalité, mais fort peu de considérations théoriques : c'est de l'observation exacte des phénomènes chimiques qu'il faisait sortir la philosophie de la science.

Les découvertes de Pelouze sont nombreuses et se trouvent consignées dans plus de quatre-vingts mémoires ; elles portent sur la chimie minérale et sur la chimie organique : M. Dumas a dit avec raison que les travaux de Pelouze sont classiques et qu'ils ont pris une part considérable dans la fondation de la chimie organique.

Ce n'est pas seulement par ses découvertes que Pelouze a exercé une grande influence sur les progrès de la chimie, c'est aussi par son enseignement, qui était plein d'originalité et d'entrain.

Il savait, parmi ses auditeurs, reconnaître ceux qui ne l'avaient pas compris, et alors, s'accusant d'un défaut de clarté qui n'existait jamais dans ses démonstrations, il arrivait à faire saisir à tout son auditoire les points les plus délicats de la chimie.

Sa simplicité dans la diction, sa modestie, sa clarté, les détails exacts des expériences et des réactions chimiques, donnaient à son enseignement un attrait particulier : en sortant des cours de Pelouze, on avait le désir d'entrer dans son laboratoire pour vérifier par l'expérience ce que le professeur avait si bien expliqué.

Il faut dire aussi que les élèves de Pelouze étaient accueillis dans son laboratoire avec tant de bienveillance, qu'après y être entré, comme moi, on n'en sortait plus. Ce n'était pas seulement un maître éminent qu'on trouvait là, mais un ami véritable, qui travaillait, qui pensait avec ses élèves et qui leur faisait croire souvent à des découvertes qu'il leur attribuait, tandis qu'elles lui étaient dues.

Pelouze a donc eu, au plus haut degré, le talent de faire aimer la science, de montrer à ses élèves comment on la cultive, et comment on arrive à faire des découvertes.

Les principaux travaux de Pelouze ont porté sur les questions suivantes :

Découverte des nitro-sulfates.

Transformation de l'acide cyanhydrique en formiate d'ammoniaque.

Recherches sur la betterave.

Influence de l'eau dans les réactions chimiques.

Mémoires sur l'acide phosphorinique, sur l'asparagine, sur l'éther cyanhydrique.

Recherches sur l'acide lactique.

Mémoire sur le bouquet des vins, publié avec Liebig.



Recherches sur l'essence de moutarde, publiées avec M. Dumas.

Mémoires sur les pétroles d'Amérique, en collaboration avec M. Cahours.

Recherches sur la coloration des verres.

Sur les corps gras, publié avec P. Boudet.

Sur la fermentation butyrique, publié avec M. Gelis.

Sur le coton-poudre.

Sur la découverte du tannin pur, que l'on appelle aujourd'hui le tannin Pelouze.

L'œuvre principale de Pelouze est ce bel ensemble de mémoires qu'il a publiés, sur les acides pyrogénés produits par les acides polyatomiques des végétaux : c'est ce travail qui a conduit Pelouze à la découverte de la *loi des acides pyrogénés*, qui joue un si grand rôle dans la chimie organique : car il permet de prévoir et d'expliquer la formation des corps que les acides engendrent par leur distillation.

On peut dire que toutes ces découvertes de Pelouze, aussi remarquables par leur originalité que par leur précision, forment un monument scientifique de premier ordre.

En prononçant quelques paroles sur la tombe de mon maître et de mon ami, j'ai donc été l'interprète de tous ses élèves en disant :

« C'est une grande perte que nous faisons aujourd'hui. Les hommes éminents tels que celui que nous pleurons, qui en faisant avancer la science par leurs belles découvertes ont su encourager les jeunes savants et rester simples et modestes dans une position élevée, sont toujours rares. Ces hommes-là laissent des vides considérables, non seulement dans les rangs de la science, mais aussi dans la pensée et le cœur de tous ceux qui les ont connus. »

BRACCONOT, né à Commercy le 29 mai 1780; mort en 1854.

On doit à Braconnot un grand nombre de découvertes qui se rapportent principalement à la chimie organique.

Son premier travail eut pour but de signaler la présence d'une substance gélatineuse qui se trouvait dans la proportion de 5 pour 100 dans une corne fossile d'auroch, et qui avait résisté, pendant un grand nombre de siècles, à la décomposition organique.

Dans ses recherches sur les acides des plantes qui, dans les végétaux, sont saturés par la potasse et la chaux, Braconnot signale l'acide malique, l'acide phosphorique, l'acide nitrique et l'acide oxalique.

Faisant l'analyse de plusieurs espèces de champignons, il démontre dans ces végétaux l'existence d'un acide particulier, l'*acide bolétique*, et en outre une substance cellulosique spéciale qu'il nomme *fungine*; plus tard, Braconnot fit la découverte d'un acide pyrogéné de l'acide malique, étudié par Pelouze sous le nom d'*acide maléique* et isomérique avec l'acide retiré de la fumeterre, que l'on a nommé *acide fumarique*.

M. Dessaignes a démontré que les trois acides bolétique, maléique et fumarique étaient identiques.

En 1818, Braconnot reconnut que l'acide qui avait été appelé *sorbique* n'était

pas nouveau, et démontra son identité avec l'acide malique découvert par Scheele.

Braconnot a fait paraître plusieurs mémoires intéressants sur les corps gras : je citerai particulièrement celui qu'il a publié sur la transformation que les corps gras éprouvent par l'action de l'acide sulfurique.

Braconnot fit, en 1818, la découverte de l'*acide ellagique*, en étudiant les produits de la décomposition à l'air des dissolutions astringentes.

En 1819, Braconnot annonça à l'Académie de Stanislas qu'il était arrivé à transformer, par l'action de l'acide sulfurique, le ligneux en sucre. Cette découverte produisit dans la science une sensation véritable.

Donnant de l'extension à ses études sur le tissu ligneux, Braconnot reconnut, dans un autre travail, qu'en traitant le bois par la potasse on le transformait en une substance brune ayant une grande analogie avec un produit pathologique que Vauquelin avait rencontré dans l'ulcère d'un orme; il donna à cette matière le nom d'*Ulmine* ou *acide ulmique*: il ne tarda pas à retrouver cette substance dans la terre de bruyère et dans cette partie brune que l'on désigne souvent sous le nom d'*humus*.

A ces découvertes déjà si intéressantes sur le tissu ligneux, il faut ajouter celle de l'acide *végéto-sulfurique*, que Braconnot a obtenu en traitant la fibre végétale par l'acide sulfurique; cet acide ne précipite pas par les sels de baryte. Braconnot considérait avec raison ce corps comme une combinaison de matière organique avec un acide oxygéné du soufre, tel que l'acide *hyposulfurique*.

On connaît aujourd'hui en chimie organique un grand nombre d'acides sulfo-conjugués, qui résultent, comme l'acide végéto-sulfurique de Braconnot, de la combinaison d'une substance organique oxydée par l'acide sulfurique, avec un acide oxygéné du soufre, contenant moins d'oxygène que l'acide sulfurique.

En traitant par l'acide sulfurique des tissus azotés tels que la gélatine, Braconnot fit la découverte très intéressante d'une substance sucrée et cristallisable qu'il décrivit sous le nom de *sucre de gélatine*.

C'est ce corps qui a été étudié plus tard sous le nom de *glycocolle*, et qui est devenu le type d'une des classes les plus importantes de la chimie organique.

Soumettant la fibre musculaire à l'action de l'acide sulfurique, Braconnot obtint une substance cristallisable, la *leucine*, qui, par ses propriétés et sa constitution, se place à côté du sucre de gélatine.

On doit encore à Braconnot la découverte de la *légumine*, substance albumineuse qu'il retira des semences des légumineuses; il démontra que ce corps ne doit pas être confondu avec l'albumine.

Des légumineuses passant aux équisétacées, Braconnot, l'infatigable chercheur, découvre dans ces plantes un nouvel acide, qu'il nomme *acide équisétique*.

Étudiant ensuite les produits de décomposition du caséum, il y trouve différents corps, et particulièrement la *leucine*, qu'il avait déjà obtenue dans la décomposition de la fibrine par l'acide sulfurique.

Dans son travail sur l'écorce de tremble, il fit la découverte d'une substance

cristalline, à laquelle il donna le nom de *populine* ; il constata en outre la présence de l'acide benzoïque dans les eaux mères qui lui avaient donné la populine ; il pensa avec raison que cet acide provenait de la décomposition de la populine ; il arriva à produire de l'acide benzoïque en soumettant la populine à la distillation.

C'est encore à Braconnot qu'est due la découverte si importante de l'*acide pyrogallique*, qui se produit dans la distillation de l'acide gallique, et qui est employé aujourd'hui, avec tant d'avantage, dans les opérations photographiques et dans l'analyse de l'air.

Dans mes recherches sur les corps gélatineux des végétaux, j'ai eu l'occasion d'apprécier souvent toute l'importance et l'exactitude des observations que Braconnot a faites sur les gelées végétales ; elles m'ont été d'un grand secours.

Examinant l'action de l'acide nitrique sur quelques substances végétales, Braconnot fit la découverte de la *xyloïdine*, qu'il obtint en traitant, par l'acide nitrique, des corps tels que l'amidon, le coton, le bois, etc.

Il démontra les propriétés fulminantes des corps qui se forment dans cette réaction ; ce mémoire est évidemment l'origine des travaux qui ont été publiés depuis sur le fulmi-colon, et sur tous les autres corps qui résultent, comme la nitro-glycérine, de la combinaison des corps organiques avec les composés oxygénés de l'azote.

Braconnot, par le nombre de ses découvertes et par la sûreté de son coup d'œil chimique, doit être considéré comme un des créateurs de l'analyse organique immédiate.

La lecture de certains mémoires de Braconnot rappelle ceux que Scheele a publiés sur la chimie organique.

Il m'est impossible de faire un plus bel éloge des découvertes dues au célèbre chimiste de Nancy.

LIEBIG, né à Darmstadt le 12 mars 1803 ; mort le 18 avril 1873.

Liebig fit ses premières études de chimie expérimentale à Paris, dans le laboratoire de Thenard : il dédia à cet éminent chimiste son premier travail sur le fulminate d'argent et de mercure ; il entra ensuite dans le laboratoire de Gay-Lussac et devint son collaborateur ; c'est avec Gay-Lussac qu'il publia un second mémoire sur les fulminates.

Il était intéressant de rappeler ici que Liebig, qui doit être considéré comme un des principaux fondateurs de la chimie organique et un des savants les plus distingués de notre siècle, est venu faire ses débuts scientifiques à Paris, et a été l'élève de Thenard et de Gay-Lussac.

Les travaux de Liebig portent sur toutes les parties de la chimie, c'est-à-dire sur la chimie générale, la chimie analytique, les principales questions de la chimie organique, et sur les applications de la chimie à l'industrie, à l'agriculture, à la physiologie végétale et animale.

Quelques-uns des importants mémoires de Liebig ont été publiés en collaboration avec M. Wöhler, qui est, comme on le sait, un des plus illustres chi-

mistes de l'Allemagne, et qui enrichit encore aujourd'hui la science de ses découvertes.

Pendant six années, Liebig s'est occupé sans relâche de perfectionner et de simplifier l'appareil qui sert à l'analyse élémentaire des substances organiques; c'est en 1831 qu'il donna la description complète de cet appareil, qui a été immédiatement adopté par tous les chimistes, pour déterminer la composition des substances organiques; l'appareil de Liebig, avec son tube à potasse, a permis aux chimistes d'analyser rapidement les corps organiques; il est devenu un instrument de recherches d'une simplicité et d'une exactitude remarquables; il a certainement exercé la plus grande influence sur les progrès de la chimie organique.

Liebig fonda à Giessen ce célèbre laboratoire fréquenté, pendant vingt-cinq ans, par de nombreux élèves et par des savants de tous les pays, dans lequel toutes les questions importantes de la chimie organique étaient soumises, sous la direction de Liebig, soit à des vérifications utiles, soit à des recherches originales qui étendaient le domaine de la chimie.

Le laboratoire de Giessen, fondé par Liebig, était donc à la fois un laboratoire d'enseignement et de recherches; il a servi de modèle à tous les autres laboratoires et qui peuvent seuls former des chimistes véritables. Cette création scientifique suffirait pour illustrer son auteur.

En dirigeant ses élèves, en leur indiquant des sujets de travaux, Liebig exécutait devant eux et à côté d'eux des travaux de premier ordre qui étaient de nature à leur servir de modèles.

Je citerai, par exemple, les recherches classiques de Liebig sur l'alcool et ses dérivés, sur l'éther, sur l'aldéhyde et sur les produits de l'action du chlore sur l'alcool; ce dernier travail donna lieu à la découverte du chloroforme et du chloral.

Le mémoire que Liebig a publié avec M. Wöhler sur les dérivés du benzoïle, est un des plus remarquables de la chimie organique; il a établi en effet que l'essence d'amandes amères peut être considérée comme l'hydrure d'un radical, le *benzoïle*, qui, dans ses réactions chimiques, se comporte comme un corps simple: le benzoïle vient se placer à côté du cyanogène de Gay-Lussac; seulement il n'a pas été isolé.

C'est ce travail classique sur le benzoïle qui a établi la théorie générale des radicaux organiques, sur laquelle repose une partie de la chimie organique.

Le mémoire que Liebig a publié également avec M. Wöhler sur l'acide urique et ses dérivés, excite avec raison l'admiration des chimistes, par les difficultés de toute nature qui ont été vaincues dans ces recherches et aussi par la netteté des résultats obtenus.

Ce mémoire si important déjà par lui-même a donné lieu, dans ces dernières années, à un grand nombre de nouvelles recherches que l'on peut considérer comme étant les conséquences des faits trouvés par Liebig et Wöhler.

Je citerai également ici les publications de Liebig sur la polyatomicité d'un grand nombre d'acides organiques, qui sont venues donner à l'étude de ces corps un intérêt nouveau, et rendre compte de faits jusqu'alors inexplicables, qui se rapportent à la constitution des sels formés par les acides organiques.

Les découvertes de Liebig ne portent pas seulement sur la chimie pure, elles s'étendent aussi à plusieurs branches de l'industrie chimique.

Quelques-unes, comme l'industrie des corps gras et la fabrication de l'acide acétique, ont été perfectionnées par Liebig; d'autres, comme la production des fulminates et celle des ferro-cyanures, ont eu pour base les travaux du chimiste allemand; il en est un certain nombre, comme le traitement des métaux nobles, l'argenture des glaces, la préparation de l'extrait de viande, qui ont été réellement créées par l'éminent chimiste.

Liebig a contribué aux progrès de la science, non seulement par ses découvertes et les nombreux travaux qu'il faisait exécuter par ses collaborateurs et ses élèves dans son laboratoire de Giessen, mais aussi par son enseignement oral et par la publication de ses nombreux ouvrages.

Son *Traité de chimie organique*, qui est encore aujourd'hui entre les mains de tous les chimistes, est l'ouvrage classique que nous avons tous consulté avec profit et qui nous a guidés dans nos recherches.

De tous les ouvrages de Liebig, celui qui a certainement rendu le plus de services et qui a le plus contribué à la gloire bien méritée de l'auteur, est le livre publié en 1840 sous le titre de *Chimie organique dans ses applications à l'agriculture et à la physiologie*.

Ce premier ouvrage de Liebig a été ensuite complété par un autre : *Sur les applications de la chimie organique à la physiologie et à la pathologie*.

Ces belles publications de Liebig seront analysées dans notre *Encyclopédie*; mais je dois dire ici que leur publication a inauguré, dans la science agricole, en quelque sorte une ère nouvelle.

On doit en effet à Liebig des idées précises sur la théorie véritable de la nutrition des plantes; en détruisant des erreurs qui étaient généralement admises, il a réellement posé *plusieurs des lois fondamentales de l'agriculture*. Il a fait connaître le rôle véritable des engrais et montré la nécessité de compenser, par des engrais convenablement choisis, les pertes que le sol éprouve par le fait de la végétation.

*C'est donc à Liebig que l'on doit la plus belle et la plus importante des industries modernes, celle de la fabrication des engrais artificiels.*

Cette grande découverte a été le couronnement de la vie scientifique de Liebig.

Ses principales découvertes chimiques se trouvent consignées dans les mémoires suivants, que j'indiquerai d'après l'ordre de leur publication :

Recherches sur les fulminates. — Cyanates. — L'indigo blanc. — Chlorures doubles. — L'acide carbazotique. — Sulfure d'arsenic. — Nouvel oxyde de chrome. — Poids atomique du brome. — Acide cyanique. — Action du chlore sur les corps minéraux et organiques. — Préparation du cobalt et du nickel. — Méthode d'analyse organique. — Analyse de l'acide malique et de l'acide mellitique, avec Wœhler. — Préparation du magnésium. — Recherches sur l'acide cyanique avec Wœhler. — Analyse du camphre et de l'acide camphorique. — Préparation du titane. — Préparation du chrome. — Composition de l'acide sulfovinique. — Séparation du fer d'avec d'autres oxydes. — Décomposition de l'alcool par le chlore. — Travail sur l'hydruure de benzoïle avec Wœhler. — Analyse de l'acétal, de l'esprit de bois et de l'éther acétique.

— Analyse de la narcotine. — Analyse de l'acide eugénique. — Composition de l'acide malique. — Préparation du vermillon. — Analyse de l'acide phosphovinique. — Analyse de l'acide cinchonique. — Analyse de la pipérine. — Analyse de l'acide méconique et méta-méconique. — Analyse de l'asparagine et de l'asparamide. — Constitution de l'éther et de ses combinaisons. — Analyse de l'acide hippurique. — Action de l'oxyde de carbone sur le potassium. — Analyse du tannin. — Produits de l'oxydation de l'alcool. — Composition de l'amygdaline. — Sur l'acide xanthique. — Travail sur l'acide urique avec Wöhler. — Sur les causes de la fermentation et de la putréfaction. — Sur le chlorure de carbone. — Sur le chloral. — Sur la caféine. — Sur les hypochlorites. — Préparation de l'inuline. — Sur l'isomérisation. — Formation des calculs dans la vessie. — Action de l'oxyde de mercure sur l'acide formique. — Composition de l'acide citrique. — Acide lactique. — Sur le benzol. — Formation de l'oxamide par l'ammoniaque et l'éther oxalique. — Sur l'éther œnanthilique. — Sur l'acide mellitique. — L'acide mucique. — L'acide xanthogénique avec Pelouze. — Sur le mellon. — Le melam. — La melamine. — Sur la composition du mercaptan. — Sur l'azoture de phosphore. — Sur la composition des acides maléique et paramaléique. — Sur la nicotine. — Sur la préparation de l'antimoine pur. — Sur l'aldéhyde. — Sur les picrates. — Sur les bases organiques. — Sur la théorie de l'éthérification. — Sur l'acétification. — Sur les mellonures. — Sur la salicine. — Sur la phlorizine. — Sur le kermès. — Sur la composition des acides gras. — Sur la constitution des engrais. — Sur l'aniline. — Sur le poids atomique du carbone. — Sur l'acide opianique. — Sur l'indigo. — Sur le sulfo-cyanure de potassium. — Sur la chaleur animale. — Sur la formation des corps gras dans l'organisme. — Sur deux bases nouvelles, la thialdine et la sélénaldine. — Sur les eaux minérales. — Sur la fermentation du malate de chaux. — Sur la respiration. — Sur la nutrition. — Réactif de l'urée. — Sur l'acide silicique. — Sur l'argenture des glaces. — Recherches de chimie agricole. — Chimie physiologique.

Si j'ai cité cette longue liste de travaux publiés par Liebig sur les différentes parties de la chimie, c'est pour répondre aux reproches qu'on a quelquefois adressés à Liebig d'avoir donné, dans ses mémoires, une importance exagérée aux considérations théoriques, en sacrifiant l'étude des faits.

Le titre seul des travaux de Liebig que je viens de rappeler, me paraît répondre victorieusement à cette critique que j'ai toujours considérée comme injuste.

MITSCHERLICH, né à Berlin en 1794; mort en 1863.

Mitscherlich est un des chimistes les plus distingués de ce siècle; il a attaché son nom à la grande découverte de l'isomorphisme, dont les conséquences se sont étendues à la fois sur la chimie et la minéralogie. Toutes ses publications ont un caractère particulier d'élévation, de profondeur et en même temps d'exactitude rigoureuse.

Les connaissances étendues et variées que possédait Mitscherlich lui ont permis d'aborder un grand nombre de questions qui intéressent à la fois la physique, la cristallographie, la chimie, la minéralogie, la géologie et l'histoire naturelle.

Ses publications ne sont pas nombreuses, mais elles ont presque toujours une importance exceptionnelle.

Celles qui se rapportent aux relations qui existent entre la forme cristalline des corps et leur composition chimique, sont de premier ordre, puisqu'elles ont donné naissance à l'isomorphisme.

Il n'y a pas en chimie minérale de mémoire plus intéressant que celui de Mitscherlich sur les acides manganique et permanganique.

Ce travail classique m'a servi de modèle dans mes études sur l'acide ferrique ; les découvertes qui s'y trouvent n'ont jamais été contestées : le mémoire est resté dans les annales de la science tel qu'il a été publié par Mitscherlich.

On constate tous les mérites que je viens de faire ressortir, dans les publications de Mitscherlich sur la chimie organique.

Ses mémoires sur la fermentation, sur l'éthérification, sur la benzine et ses composés, sur l'acide sulfobenzoïque, sur la nitrobenzide et la sulfobenzone sont appréciés de tous les chimistes.

Je rappellerai ici l'énoncé des principales publications de Mitscherlich, qui donne une idée précise de la nature, de l'importance et de la variété de ses découvertes.

Manuel de chimie. — Forme cristalline des sels dans lesquels le métal de la base est combiné à deux proportions d'oxygène. — Sur les relations entre les formes cristallines et les proportions chimiques. — Plusieurs mémoires sur l'isomorphisme. — Sur la dilatation des corps cristallins par l'action de la chaleur. — Sur l'acide manganique. — L'acide hypermanganique. — L'acide perchlorique et les sels formés par cet acide. — Sur les rapports entre la densité et les proportions chimiques dans les corps gazeux. — Sur la benzine et ses combinaisons. — Sur l'acide nitrocinnaïque. — Décompositions dues au contact de certains corps. — Formes cristallines d'un certain nombre de sels. — Sur la fermentation. — Sur les cendres de la levûre. — Développement des végétaux dans un milieu privé d'air. — Sur les moisissures. — Corrélation entre la composition chimique, la divisibilité et la désagrégation des corps. — Sur les apparitions volcaniques. — Présence des blocs de transport granitiques et porphyriques sur les hauts Apennins. — Développement de chaleur produite par le soufre au moment où il passe d'un état allotropique à un autre. — Forme cristalline et états allotropiques du sélénium. — Sucre de seigle ergoté. — Sur le dimorphisme. — Sur la production artificielle des minéraux cristallisés. — Sur le dimorphisme du soufre. — Sur une nouvelle classe de formes cristallines. — Nouveaux degrés d'oxydation du sélénium. — Iodure de carbone. — Nouveaux degrés d'oxydation de l'iode. — Iodure d'azote. — Formes cristallines comparées des sulfates, des sélénates et des chromates. — Sur le changement de couleur de l'iodure de mercure par la chaleur. — Théorie de la fermentation. — Acide sulfobenzoïque, nitrobenzide, sulfobenzone. — Recherches sur le sang. — Éther oxalique acide. — Chlorobenzone. — Chlorobenzine. — Coloration rouge du soufre.

MAGNUS, né à Berlin en 1802.

Magnus fut à la fois un chimiste distingué et un physicien habile.

Ses découvertes en chimie portent sur les questions suivantes :

C'est Magnus qui prépara, le premier, le fer, le nickel et le cobalt, sous un état inflammable, en réduisant à basse température, par l'hydrogène, les oxydes de ces métaux. Le produit que l'on obtient avec l'oxyde de fer, porte le nom de *fer pyrophorique de Magnus*.

En faisant agir l'ammoniaque sur les chlorures de platine, Magnus obtint des sels fort intéressants qui ont été désignés pendant longtemps sous le nom de *sels verts de Magnus*.

Ces sels contiennent des bases ammoniac-platiniques dont M. Reiset a fait connaître la constitution, dans un important mémoire.

Les recherches que Magnus a publiées sur les acides sulfovinique, éthionique, et iséthionique sont importantes; elles présentaient de sérieuses difficultés et elles ont jeté un grand jour sur les réactions complexes qui se produisent dans l'action de l'acide sulfurique hydraté et de l'acide sulfurique anhydre sur l'alcool.

On doit à Magnus la découverte d'un nouvel acide oxygéné de l'iode, l'*acide periodique*; ce mémoire a été publié en collaboration avec Muller.

C'est cet acide periodique qui forme avec la soude un sel presque insoluble et qui peut être employé, comme le méta-antimoniote de potasse que j'ai découvert, pour caractériser les sels de soude.

Magnus a publié des travaux très intéressants sur la respiration: c'est lui qui a démontré, par des expériences ingénieuses, que dans le poumon il se produit simplement un phénomène de déplacement, et que l'oxygène en déplaçant l'acide carbonique du sang veineux se dissout et transforme ce liquide en sang artériel. Je dois laisser ici de côté les mémoires de physique publiés par Magnus sur la capillarité, la dilatation des gaz et la tension de la vapeur d'eau, et citer encore quelques travaux chimiques.

Mémoire sur le tellure. — Sur l'analyse d'un grand nombre de minéraux. — Sur le fer spathique. — Sur la brochantite. — Sur le sélénium. — Sur plusieurs combinaisons hydrogénées. — Sur la préparation de l'acide sulfurique sans acide nitrique. — Sur l'ébullition des liquides. — Sur l'ozokerite. — Sur le sulfate de carbyle. — Sur le soufre rouge et noir. — Sur l'allotropie.

TH. GRAHAM, né à Glasgow en 1805.

Graham est un savant de premier ordre: ses découvertes sur la polyatomicité, sur la diffusion des gaz et des liquides et sur la dialyse ont une importance exceptionnelle.

Aucun travail n'a exercé plus d'influence sur les progrès récents de la chimie que celui qui a été publié par l'éminent chimiste anglais sur les hydrates de l'acide phosphorique.

En réservant pour la seconde partie de ce travail l'analyse des mémoires de Graham qui ont exercé une si grande influence sur les progrès de la chimie, je citerai seulement ici les titres des principales découvertes qui sont dues à Graham:

Sur l'absorption des gaz par les liquides. — Sur la chaleur développée par le frottement. — Sur l'alcool provenant de la fermentation du pain. — Sur la solubilité des sels. — Absorption des vapeurs par les liquides. — De l'influence de l'air sur la cristallisation des liquides. — Sur les alcoolates comparables aux hydrates. — Sur la diffusion des gaz et leur séparation par des moyens mécaniques. — Sur les hydrates et sur les peroxydes métalliques. — Sur l'isomérisie de l'acide phosphorique et sur le rôle de l'eau dans les phosphates. — Sur les oxydes de zinc. — Sur la constitution des oxalates, des nitrates, des sulfates, des phosphates, des chlorures. — Sur les chlo-



rates. — Sur une nouvelle propriété des gaz. — Sur le mouvement des gaz. — Sur la diffusion des liquides. — Sur l'éthérification. — Sur l'application de la dialyse à l'analyse chimique.

HENRI ROSE, né à Berlin en 1795.

Henri Rose, élève de Berzélius, doit être considéré comme un des savants qui ont le plus contribué aux progrès de la chimie minérale, par ses découvertes nombreuses sur les métalloïdes, sur les métaux et surtout par les mémoires et les ouvrages si précieux qu'il a publiés sur l'analyse.

On lui doit la plupart des méthodes qui sont suivies aujourd'hui dans les déterminations analytiques et en outre de nombreux mémoires sur la chimie minérale. Je rappellerai ici les principales publications de Henri Rose ; dans notre *Encyclopédie*, nous parlerons longuement de toutes ses découvertes.

Sur le titane et ses combinaisons avec l'oxygène et le soufre. — Sur les combinaisons de l'antimoine avec le chlore et le soufre. — Sur le fer titané. — Sur les combinaisons du phosphore avec l'hydrogène. — Sur l'acide phosphoreux et les phosphites. — Sur l'acide hypophosphoreux et les hypophosphites. — Sur les combinaisons de l'ammoniaque avec les chlorures de titane et d'étain. — Sur les chlorures de soufre, de sélénium et de tellure. — Sur le kermès. — Action du borax sur les sels d'argent. — Sur les combinaisons du gaz ammoniac avec les sels anhydres, chlorures, bromures, iodures de soufre, phosphure d'azote. — Sur les carbonates alcalins. — Phénomènes lumineux qui accompagnent la cristallisation. — Combinaison de l'acide sulfureux avec l'acide sulfurique anhydre. — Action de l'hydrogène phosphoré sur les sels de mercure. — Sur les chlorures de soufre. — Action de l'acide sulfurique anhydre sur les chlorures de phosphore, de sélénium et d'étain. — Analyse du sélénure d'argent. — Combinaison de l'acide sulfurique anhydre et de l'oxyde d'azote. — Théorie de l'éthérification. — Aluminates naturels. — Action de l'ammoniaque sur les chlorures volatils. — Sur les sucres. — Sur les sels de protoxyde de mercure. — Action de l'eau sur les sulfures. — Sur les hypophosphites. — Sur l'yttria. — Sur le sulfate d'ammoniaque anhydre. — Découverte du niobium. — Sur le rochage de l'argent. — Sur un nouveau métal contenu dans la tantalite de Bavière. — Sur les cendres des végétaux. — Sur la séparation des principaux métaux. — Sur l'analyse d'un grand nombre de minéraux. — Sur l'analyse de plusieurs bases minérales. — Sur les acides pélopie et tantalique. — Sur les états isomériques de l'oxyde d'étain. — Sur l'acide molybdique. — Sur le dosage de l'acide phosphorique, de l'acide fluorhydrique. — Sur les borates. — Sur les modifications isomériques du sulfure d'antimoine. — Sur l'emploi du cyanure de mercure dans les analyses. — Sur l'alun du fer. — Sur les principales combinaisons du tantale. — Sur les différents états de la silice. — Sur la silice des hauts fourneaux. — Sur différentes questions relatives aux recherches de médecine légale.

LAURENT ET GERHARDT.

Il est presque impossible de séparer ces deux noms, dans un résumé historique des découvertes chimiques modernes, car les doctrines qui ont été soutenues par Laurent et Gerhardt étaient à peu près les mêmes, et ils se sont réunis en collaboration pour les défendre.

Laurent, qui était né en 1807, a été presque le maître de Gerhardt avant d'être son collaborateur et son ami. On lui doit des travaux nombreux et de premier

ordre sur la chimie organique : ses recherches sur les carbures d'hydrogène, et principalement sur la naphthaline, ont grandement contribué à introduire dans la chimie organique les idées générales qui sont admises aujourd'hui.

Gerhardt, auquel on doit également de nombreuses publications, a attaché son nom à une grande découverte de chimie organique, qui est celle des acides anhydres et des acides mixtes.

Les travaux de ces deux chimistes éminents seront analysés complètement dans notre *Encyclopédie*. Je me propose seulement ici de résumer quelques-unes des idées théoriques si ingénieuses et si importantes qu'ils ont émises et qui ont joué un grand rôle dans le développement de la chimie organique.

Laurent examinant, dans ses premières recherches, l'action du chlore sur la naphthaline, admit d'abord que, sous cette influence, une partie de l'hydrogène de la naphthaline se trouve éliminé et qu'il se forme un chlorure de radical organique.

Ce sont ces radicaux que Laurent a désignés sous le nom de *noyaux* ; mais en outre, acceptant l'idée de substitution émise par M. Dumas, Laurent admit que ces noyaux pouvaient ensuite se modifier, par substitution, et en perdant de l'hydrogène prendre du chlore, du brome, de l'oxygène, de l'acide hypoazotique ; c'est ainsi que Laurent combattait déjà l'idée du dualisme et comparait, comme M. Dumas, les molécules chimiques à des édifices dont on pouvait remplacer les matériaux par d'autres bien différents des premiers, sans changer la forme de ces édifices.

La collaboration de Gerhardt donna une force nouvelle aux théories de Laurent.

Gerhardt naquit à Strasbourg, en 1816. C'est à Giessen, sous les auspices de Liebig, qu'il commença ses études chimiques : il fit connaître immédiatement ses tendances scientifiques en publiant en 1842 son *mémoire sur la classification chimique des substances organiques*. Il émit alors des idées nouvelles sur les équivalents du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène, et proposa de réduire de moitié toutes les formules organiques.

Gerhardt, revenant ensuite à une théorie qui avait été émise autrefois par Dalton et par Dulong, mais en la généralisant, envisagea les acides, les bases, les sels comme constituant des molécules uniques, formées d'atomes, dont quelques-uns peuvent être échangés, par voie de double décomposition.

Tel est le *système unitaire* que Gerhardt opposa au *principe dualistique* de Lavoisier ; à l'idée des combinaisons résultant d'*additions*, Gerhardt opposa celle des corps formés par *substitution*.

Cette théorie nécessitait un changement complet dans la notation chimique et même, il faut le dire, dans les principes qui servaient de base à la chimie de Lavoisier : un sel, d'après Gerhardt, n'est plus un composé binaire formé d'un acide oxygéné et d'une base également oxygénée ; c'est un tout, composé d'atomes divers, dont il est impossible de déterminer le groupement ; aussi Gerhardt dit-il que ce n'est pas sur le groupement des molécules qui constituent un corps composé, qu'il faut baser dorénavant les classifications chimiques, mais seulement sur leurs fonctions et leurs métamorphoses. Gerhardt proscrit l'usage de ces *formules dites rationnelles*, qui représentent, dit-il, un groupement imaginaire.

Il critique non seulement les formules rationnelles, mais aussi l'existence des radicaux organiques; il conteste même celle du cyanogène; le corps si remarquable que Liebig et Wöhler ont appelé *le chlorure de benzoïle* est pour Gerhardt du benzoïl chloré.

Gerhardt ne pouvait nier cependant que quand les corps composés ont perdu, par substitution, un certain nombre de leurs éléments, il reste des débris de la molécule primitive qui peuvent entrer alors en combinaison; il a donné à ces réactions le nom de *substitutions par résidus*.

Ces résidus de Gerhardt sont ce qu'on nomme aujourd'hui des radicaux organiques.

Toutes les idées fécondes et originales de Gerhardt, mais souvent aussi contestables, se trouvent exposées dans le livre remarquable qu'il a publié sous le titre de *Précis de chimie organique*. Il a classé, dans cet ouvrage, les corps organiques d'après un principe qu'il a désigné sous le nom *d'échelle de combustion*: on lui doit l'idée nouvelle et féconde des *séries homologues*, qui jouent un grand rôle dans *l'étude et la classification des corps organiques*.

Telles sont les idées soutenues par Laurent et Gerhardt, et qui forment la base des théories modernes admises aujourd'hui par un si grand nombre de chimistes.

Elles ont pour principe un système de poids atomiques fondé sur la théorie des volumes, une notation chimique nouvelle, la constitution unitaire des molécules chimiques, comme formant un seul tout dans lequel les changements se font par échange d'un élément contre un autre, par substitution et non par addition; en un mot, l'idée unitaire remplaçant le dualisme.

Des découvertes subséquentes ont engagé Gerhardt dans une voie différente de celle qu'il avait suivie jusqu'alors: les beaux travaux de M. Wurtz sur les ammoniacs composés et celles de M. Williamson sur les éthers mixtes ont contribué certainement à cette transformation des idées de Gerhardt et à lui faire admettre les types moléculaires.

M. Dumas avait admis que les corps organiques qui renferment le même nombre d'équivalents, groupés de la même manière et qui possèdent les mêmes propriétés fondamentales, appartiennent au même *type chimique*, lors même qu'ils contiennent du chlore, de l'acide hypoazotique, à la place de l'hydrogène.

Regnault, dans ses remarquables recherches touchant l'action du chlore sur la liqueur des Hollandais et sur l'éther chlorhydrique, avait également démontré la conservation du groupement moléculaire, dans les cas de substitution par le chlore: c'est ainsi que s'était introduite l'idée de *type chimique*, d'après laquelle le corps produit par substitution conservait le même type que celui d'où il dérivait: d'après cette théorie, il existait donc autant de types que de substances pouvant se modifier par substitution.

Sont arrivées alors les belles découvertes des ammoniacs composés, de M. Wurtz, et les travaux de M. Hofmann qui ont démontré qu'il existait un grand nombre de bases qui pouvaient être considérées comme dérivées de l'ammoniaque et ayant pour type cet alcali volatil.

En outre, les travaux si remarquables de M. Williamson ont fait dériver du *type*

*eau* non seulement des corps tels que l'alcool et l'éther, mais aussi les acides, les bases, les sels, en un mot tous les corps de la chimie minérale.

Cette nouvelle théorie des types moléculaires venait donc remplacer celle des types chimiques.

Gerhardt accepta cette dérivation des principaux composés de la chimie, et ajouta même aux types *ammoniaque* et *eau* les deux autres types *hydrogène* et *acide chlorhydrique*.

C'est en se basant sur ces idées nouvelles que Gerhardt fit sa grande découverte des acides organiques anhydres et mixtes, qui rappelle les remarquables travaux de M. Williamson sur la théorie de l'éthérification et la découverte des éthers mixtes.

En admettant les composés types de MM. Wurtz, Gerhardt, Hofmann, Williamson, tels que l'ammoniaque, l'eau, l'acide chlorhydrique, on devait se demander pourquoi ces corps avaient été choisis plutôt que d'autres pour représenter la constitution de tous les composés chimiques.

C'est à cette question que répond une théorie moderne qui porte le nom d'*Atomicité*.

Elle dit en effet que si ces types ont été choisis, c'est qu'ils possèdent une propriété typique qui dépend de l'atomicité de leurs éléments.

Lorsque je traiterai cette question dans la seconde partie de ce travail, j'établirai que, d'après les observations d'un certain nombre de chimistes éminents, tels que MM. Wurtz, Kekulé, Odling, etc., les corps élémentaires semblables aux corps composés possèdent, eux aussi, des atomicités différentes comme les acides et les bases, et qu'ils les imposent aux corps qu'ils constituent.

C'est ainsi que la détermination de l'atomicité des éléments, qui est la base des doctrines modernes, se lie aux travaux si remarquables de Laurent et Gerhardt, dont je n'ai donné ici qu'une idée bien sommaire, mais qui seront longuement exposés dans notre *Encyclopédie*.

## LES PHARMACIENS CHIMISTES

L'analyse organique immédiate, qui donne aux chimistes des produits purs, dont il est facile ensuite de déterminer la composition et les propriétés, doit être considérée comme étant le point de départ de la chimie organique.

Il était impossible, en effet, d'étudier les corps organiques, tant qu'on ne les connaissait qu'à l'état de mélange.

Un groupe de savants, aussi habiles que modestes, s'est dévoué à cette œuvre analytique, qui exigeait toutes les qualités du chimiste et qui présentait des difficultés considérables.

Je veux parler ici des *pharmaciens chimistes* qui, dans les loisirs que leur laissait leur profession, ou plutôt à cause des qualités scientifiques que cette profession exige, ont créé véritablement l'analyse organique immédiate, en retirant des plantes à l'état pur et cristallisé les principes actifs qui s'y trouvent, et en donnant aussi à la thérapeutique des agents précieux.

La science chimique serait bien ingrate si elle ne proclamait pas hautement tous les services qui lui ont été rendus par les travaux si nombreux et si utiles des pharmaciens chimistes, qui comptent parmi eux, en France, tant de savants distingués, tels que Bayen, Vauquelin, Balard, Serullas, Laugier, Pelouze, Robiquet, Pelletier, Caventou, Soubeiran, Boutron, Boullay, Boudet, Millon, Gobley, Buignet, Henry, Mialhe, Guibourt, Gelis, Lecanu, Poggiale, Chatin, etc.

Je citerai ici quelques-unes des découvertes qui sont dues à ces habiles chimistes.

DÖBEREINER, né en 1780; mort à Iéna en 1849.

Döbereiner, d'abord pharmacien, puis fabricant de produits chimiques, devint ensuite professeur de chimie, de pharmacie et de technologie à l'université d'Iéna.

On lui doit des traités estimés sur la chimie générale et la chimie pharmaceutique.

Ses découvertes relatives à l'action que les métaux divisés exercent sur les réactions chimiques, prouvent toute sa sagacité; elles ont reçu des applications nombreuses dans la chimie générale et dans l'analyse; certaines industries les ont même utilisées.

Les recherches de Döbereiner ont porté sur presque toutes les parties de la chimie et sont toujours remarquables par leur originalité.

Je rappellerai ici les principales publications de Döbereiner, qui prouvent l'importance de son œuvre scientifique.

Sur la découverte de certaines propriétés du platine extrêmement remarquables et l'activité pneumo-capillaire des verres filés. — Sur la préparation du blanc de plomb et de l'acétate de plomb. — Sur l'extraction des alcalis au moyen de l'acide sulfurique. — Sur la magnésie et la silice. — Sur les sels décolorants. — Sur le phosphure de cuivre. — Sur l'indigo. — Sur le fulminate d'argent. — Sur la transformation du sucre de lait en sucre cristallisable. — Sur la phosphorescence de la baryte calcinée. — Sur l'amidon. — Action de l'acide carbonique sur les sulfures alcalins. — Combinaison du carbonate de fer avec les carbonates alcalins. — Recherches sur la matière verte des bois pourris. — Action de la chaux sur le silicate et l'aluminate de potasse. — Sur les vases de platine. — Sur la purification de l'air par le charbon. — Sur la combinaison du sulfure de carbone avec le mercure. — Sur la fermentation. — Sur la volatilité de la silice. — Sur la formation de l'acide cyanhydrique. — Sur le principe fumant de l'acide sulfurique. — Sur l'oxydation du fer et du zinc. — Sur le manganèse. — Sur les degrés d'oxydation de l'azote. — Action de l'acide phosphorique anhydre sur l'indigo. — Sur le charbon animal et sur le charbon végétal. — Sur l'acide oxalique considéré comme une combinaison d'acide carbonique et d'oxyde de carbone. — Extraction du bore du borax. — Sur la nature du phosphore de Homberg. — Sur l'oxyiodine et sur l'oxychlorine. — Sur le sulfure de calcium. — Sur le sucre et sur l'alcool. — Action remarquable du zinc sur les acides au contact du mercure. — Sur un moyen de clarifier les sucres végétaux. — Sur l'acide tartrique. — Sur l'acide chromique. — Sur l'origine de la potasse dans les végétaux. — Sur les pigments. — Sur l'acide malique. — Sur l'acide ferrocyanhydrique. — Réduction des oxydes de cobalt et de nickel. — Réduction et séparation des métaux au moyen de l'acide oxalique. — Sur le contact des gouttes d'eau avec une surface métallique incandescente. — Sur l'analyse des peroxydes. — Sur l'éther oxygéné. — Sur l'esprit de bois. — Sur l'acide gallique

et un oxyde bleu de fer. — Sur le noir [de platine. — Sur l'éther formique et sur l'acide formique. — Phénomènes lumineux pendant la cristallisation. — Transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique sous l'influence du noir de platine. — Sur le platinate de soude. — Décomposition de l'oxalate d'argent par la lumière. — Absorption des gaz par le platine.

PELLETIER, mort en 1842.

Pelletier se fit d'abord connaître par la publication d'un certain nombre de notes sur les gommes, les gommes résines, sur la sarcocolle, sur quelques matières colorantes, sur le curcuma, sur la cholestérine, sur les propriétés chimiques et physiologiques de l'ipécacuanha en commun avec Magendie, sur la matière verte des feuilles.

Entretenant ensuite une série de recherches en collaboration avec son élève et son ami Caventou, il publia des travaux importants sur la graine du médecin cathartique, sur l'ambre gris, sur la cochenille et sa matière colorante.

Vinrent ensuite les grandes découvertes de la strychnine dans la fève de Saint-Ignace et dans la noix vomique, de la brucine dans la fausse angusture, de la vératrine dans plusieurs végétaux de la famille des colchicées, de la quinine dans les quinquinas, de l'aricine en collaboration avec Coriol.

On doit en outre à Pelletier des travaux intéressants sur l'or et ses composés, sur la caféine et sur un principe alcalin contenu dans la coque du Levant.

Pelletier a donc découvert ou participé à la découverte d'un grand nombre de principes immédiats, souvent d'une importance considérable, tels que la quinine, la strychnine, la brucine, la vératrine.

Les découvertes de Pelletier se résument du reste dans le tableau suivant :

SIX SUBSTANCES ALCAINES.

Strychnine,  
Brucine,  
Vératrine,  
Éméline,  
Quinine,  
Aricine.

QUATRE ACIDES VÉGÉTAUX.

Acide cévadique,  
Acide crotonique,  
Acide kinovique,  
Acide cahincique.

SEPT SUBSTANCES NEUTRES.

Santaline,  
Anchusine,  
Carmine,  
Strychnochromine,  
Olivite,  
Caféine (en même temps  
que Robiquet).

TROIS ACIDES FORMÉS PAR DES RÉACTIONS.

Acide cholestérique,  
Acide ambréique,  
Acide pyro-kinique.

Sur ces vingt substances, Pelletier en a découvert cinq par suite de travaux exécutés sans collaborateur.

Treize de ces substances ont été trouvées en collaboration avec Caventou ;

Une avec Coriol,

Et une avec Magendie.

ROBIQUET, mort en 1840.

Les travaux de Robiquet se recommandent par le nombre, la diversité des sujets, la délicatesse des procédés d'analyse, l'exactitude des expériences, la finesse et l'originalité des aperçus et l'intérêt des résultats obtenus.

A son début dans la science, en 1805, il découvre dans les asperges une belle substance cristallisée, l'*asparagine*, qui a donné lieu plus tard à un grand nombre de travaux intéressants.

Quatre ans après, il isole de la réglisse un corps comparable à l'asparagine et une matière sucrée spéciale.

En étudiant les cantharides, en 1810, il y découvre l'acide urique et un principe auquel elles doivent la propriété d'agir comme vésicatoire ; la possibilité d'extraire le principe actif d'une matière médicamenteuse complexe a donc été établie, pour la première fois, par Robiquet.

Cette découverte importante peut être considérée comme le point de départ des nombreuses recherches qui ont été ensuite entreprises dans cette direction.

Les lichens qui servent à préparer l'orseille ont été, pour Robiquet, l'occasion de la découverte du *variolarin* et ensuite de l'*orcine* ; il a démontré que cette belle substance cristallisée, douée de la saveur sucrée, possède la propriété de se transformer en un corps violet, l'*orcéine*, sous la double influence de l'ammoniaque et de l'air.

En 1832, Robiquet, examinant l'opium, y découvre la *codéine*, qui est remarquable par sa cristallisation et qui est certainement la plus belle des bases organiques.

C'est aussi dans son travail sur l'opium que Robiquet fit la découverte de l'acide méconique, dont les propriétés chimiques présentent tant d'intérêt.

En collaboration avec M. Boutron, Robiquet publia d'importants mémoires sur la théorie de la production de l'essence d'amandes amères et de l'essence de moutarde.

Robiquet a continué ses recherches sur les semences de moutarde, en collaboration avec M. Bussy.

Les mémoires si importants de Robiquet sur la garance ont été entrepris en collaboration avec Collin.

C'est dans un de ces travaux que furent découvertes les deux substances colorantes et cristallines de la garance, l'*alizarine* et la *purpurine*, qui devaient être reproduites artificiellement, dans ces dernières années, par un des procédés les plus ingénieux de la synthèse organique.

On doit enfin à Robiquet d'intéressantes publications sur la théorie de l'éthérification et sur la fermentation gallique.

Dans ce dernier mémoire Robiquet a prouvé que le ferment que j'ai découvert dans les fruits, la *pectose*, et qui opère la *fermentation pectique*, c'est-à-dire qui change la pectine en acide pectique, peut également produire la fermentation gallique.

SOUBEIRAN, né en 1797 ; mort en 1851.

Soubéiran fut un savant d'une érudition remarquable : il publia plusieurs ouvrages didactiques fort estimés sur la pharmacie, de nombreux mémoires sur les différentes branches de la chimie, sur la botanique et la zoologie.

Il professa avec une grande distinction la physique et la pharmacie ; sa parole était toujours précise et élégante ; ses explications, d'une clarté parfaite.

Je rappellerai ici ses principales publications chimiques qui présentent une importance réelle.

La crème de tartre soluble. — La composition de l'acide borique et des borates. — L'action des acides sur les dissolutions salines. — Les nitrates ammoniacaux de mercure. — Action de l'iode sur les sels de mercure. — Analyse du sang des diabétiques. — Analyse de l'air des silos. — La fabrication de l'iode. — La racine de manioc. — Sur la distinction du sang des différents animaux. — Sur l'oxydo-chlorure de mercure. — Précipitation des sels métalliques par les sels alcalins. — Sur les arséniures d'hydrogène. — Sur les degrés inférieurs d'oxydation du chlore. — Sur le chlorure d'iode. — Sur le sulfure d'azote. — Sur l'acide tartrique. — Sur les camphènes. — Sur l'essence de bergamote. — Sur la combinaison du sucre de canne avec les bases. — Sur les corps sucrés du maïs. — Sur le moyen de constater la présence de la cervelle dans le lait. — Sur la glycose et le sucre de fruits. — Sur la pectine. — Sur le miel. — Découverte du chloroforme. — Sur la préparation de l'éther iodhydrique.

De toutes les découvertes de Soubéiran, la plus importante est celle du *chloroforme*, qui est le principal anesthésique employé dans les opérations chirurgicales. On sait que Soubéiran partage cet honneur avec Liebig.

C'est en distillant l'alcool avec le chlorure de chaux que Soubéiran obtint le chloroforme. Liebig a préparé le chloroforme en décomposant le chloral par les alcalis.

La constitution du chloroforme a été établie par M. Dumas, qui a démontré que, par l'action des alcalis, le chloroforme produit un chlorure et un formiate : c'est cette réaction qui lui a fait donner le nom de chloroforme. On sait aujourd'hui que le chloroforme doit être considéré comme étant du gaz des marais trichloré  $C^2HCl^3$ .

SÉRULLAS, pharmacien militaire, membre de l'Académie des sciences ; né en 1774, mort en 1832.

La vie scientifique de Sérullas fut bien courte ; car, en qualité de pharmacien principal dans le corps d'armée du maréchal Ney, il fit toutes les guerres d'Italie et d'Allemagne, et ensuite la campagne de Russie. Il venait d'être nommé professeur de chimie au Jardin des plantes, lorsqu'il fut enlevé par le choléra en 1832.

Les découvertes de Sérullas prouvent toute la distinction de ce chimiste éminent.

Au moment du blocus continental il prépara, pour la consommation des



hôpitaux, des quantités considérables de sirop de raisin destiné à remplacer le sucre.

Ses travaux sur les combinaisons de potassium et de sodium avec l'antimoine, sont aussi remarquables par l'importance des résultats que par la difficulté du sujet, et aussi par les dangers que présentait l'étude de ces composés.

On sait que, dans ces recherches, Sérullas a obtenu des alliages de métaux alcalins qui décomposent l'eau et qui, dans les expériences de chimie, pouvaient remplacer les métaux alcalins à une époque où les métaux alcalins étaient rares et à un prix très élevé.

Mais le corps le plus curieux obtenu dans ce travail, par Sérullas, est celui qu'on obtient en calcinant de l'émétique avec du noir de fumée.

Cet alliage, qui se trouve dans un état de division extrême, devient pyrophorique et détone lorsqu'on le met en contact avec de l'eau. Ce sont ces alliages si remarquables que Sérullas a employés pour enflammer la poudre sous l'eau.

On doit à Sérullas une série de mémoires très intéressants :

Sur les iodures et l'acide iodhydrique. — Sur les iodures de carbone et de cyano-gène. — Sur les bromures de cyanogène et de sélénium. — Sur l'acide cyanique. — Sur l'acide iodique et les iodates.

La découverte la plus importante de Sérullas est celle de l'acide perchlorique, dont il décrit les propriétés avec une sagacité remarquable.

L'acide perchlorique présente cette particularité : c'est que, contenant plus d'oxygène que l'acide chlorique, il est cependant plus stable que ce dernier acide.

Sérullas avait une sorte de prédilection pour les recherches chimiques dangereuses : le laboratoire était pour lui une sorte de champ de bataille sur lequel il montrait une véritable intrépidité.

Répétant ses expériences sur des corps détonants et sur les alliages de potassium et d'antimoine qui s'enflamment au contact de l'eau, on l'a vu souvent les vêtements lacérés, les mains brûlées, le visage sillonné par des tourbillons de flamme, riant de la peur qu'il inspirait à ses élèves qui redoutaient qu'il ne fût grièvement blessé en exécutant ses travaux.

Une fin prématurée a enlevé Sérullas à des travaux d'une grande originalité et qui devaient étendre beaucoup le domaine de la science.

MILLON, pharmacien en chef de l'armée d'Afrique; né en 1812, mort en 1865.

Millon a été un chimiste inventif, ardent et courageux dans les expériences dangereuses qu'il a entreprises sur les composés oxygénés du chlore.

On lui doit d'importants mémoires sur les questions suivantes :

Sur quelques azotures nouveaux. — Sur de nouvelles combinaisons de chlore, de brome et d'iode. — Plusieurs mémoires sur les composés oxygénés du chlore et de l'iode. — Recherches sur l'acide nitrique. — Mémoire sur l'éther nitrique. — Sur une nouvelle combinaison de soufre, de chlore et d'oxygène. — Sur l'oxydation des

substances organiques par l'acide iodique. — Plusieurs mémoires sur les sels de mercure et sur l'oxyde ammoniaco-mercurique. — Sur le nitrite d'ammoniaque. — Sur un nouveau réactif des composés protéiques. — Sur le blé. — Sur la nature chimique des parfums. — Théorie de la nitrification. — Recherches sur le lait (plusieurs mémoires). — Sur la caséine et ses combinaisons avec les bases (plusieurs mémoires). — Sur les phénomènes chimiques dus au contact, en collaboration avec M. Reiset.

BOUTRON, né en 1796; mort en 1879.

Boutron appartient à cette classe de chimistes qui ont commencé leurs travaux dans une pharmacie et qui sont devenus ensuite des savants distingués.

Les principales publications de Boutron portent sur les questions suivantes :

Expériences sur les amandes amères et sur l'huile volatile qu'elles fournissent : ce mémoire, qui a été publié en collaboration avec Robiquet, est un des plus importants de la chimie organique, si l'on se reporte surtout à la date de sa publication, qui est de 1830.

Les auteurs ont démontré qu'il existe dans les amandes amères une substance particulière, l'amygdaline, qui, sous l'influence d'un ferment spécial contenu dans les amandes, fait éprouver à l'amygdaline une véritable fermentation et produit ainsi de l'essence d'amandes amères qui ne préexistait pas dans l'amande. Cette découverte a été étendue à un certain nombre de glycosides qui doivent être placés à côté de l'amygdaline ; elle a permis d'expliquer le mode de formation de différentes huiles essentielles, particulièrement de l'essence de moutarde, qui ne préexiste pas dans la graine et qui est, comme l'essence d'amandes, le résultat d'une fermentation.

J'ai publié, en collaboration avec Boutron, des recherches sur les semences de moutarde noire et blanche, et, en outre, mon premier mémoire sur la fermentation lactique. Dans ce mémoire sur l'acide lactique, nous avons découvert le *ferment lactique*, et nous avons rendu compte des circonstances qui déterminent la formation de l'acide lactique dans le lait qui s'aigrit et dans les différents sucs des végétaux.

Boutron a publié en collaboration avec F. Boudet des recherches importantes sur les eaux potables ; c'est avec F. Boudet qu'il a fait la découverte, si précieuse pour l'analyse, de l'*hydrotimétrie*.

La méthode hydrotimétrique inventée par Boutron et Boudet est basée sur l'emploi d'une dissolution titrée de savon qui fait reconnaître immédiatement, et de la manière la plus simple, la quantité de chaux qui se trouve dans une eau.

Le terme de la précipitation des sels calcaires est indiqué par la dissolution savonneuse, qui mousse tant qu'il reste encore de la chaux à précipiter par le savon.

L'analyse hydrotimétrique, en raison de son exactitude et de sa simplicité, est employée dans tous les cas où l'on veut déterminer rapidement la nature d'une eau destinée à la boisson : elle rend aux ingénieurs civils et militaires les plus grands services.

On doit à Boutron un travail de chimie organique très intéressant sur l'asparagine et l'acide aspartique, qu'il a publié en collaboration avec Pelouze.

Boutron a publié en outre plusieurs autres mémoires :

Sur la racine de turbith. — Sur la séparation de la margarine d'avec l'huile de ricin. — Sur la préparation du tartrate de potasse et de fer. — Sur l'analyse de la civette. — Sur différents calculs urinaires. — Sur le jaune de Cologne. — Sur le fulminate de mercure. — Sur des substances provenant d'une momie égyptienne (avec Boudet et Bonastre). — Sur l'identité de la grenadine et de la mannite (avec Guillemette). — Sur l'existence d'un principe âcre dans l'embryon de ricin (avec Henry). — Sur l'examen du quillaria saponaria (avec Henry). — Sur l'alcalinité de la conicine (avec Henry). — Sur la nicotine (avec Henry). — Sur le principe vénéneux du manioc amer (avec Henry). — Sur l'analyse chimique des eaux qui alimentent Paris. — Sur l'analyse chimique de l'eau de la mer Morte et du Jourdain (avec Henry). — Sur le café.

---



## SECONDE PARTIE

---

### LOIS CHIMIQUES.

Ce fut une grande époque dans l'histoire de la chimie, que celle qui fut caractérisée par la découverte des lois qui président aux réactions chimiques, et par la détermination des proportions pondérales des corps solides et des volumes des gaz qui entrent dans les combinaisons.

La chimie prit alors un caractère d'exactitude et de précision qu'elle ne présentait pas encore ; les poids des équivalents chimiques furent appréciés ; en un mot, *l'analyse chimique exacte* fut créée.

J'ai dit précédemment que Glaubert, au dix-septième siècle, s'était occupé déjà de la double décomposition des sels, et qu'il avait signalé ce fait important, que deux sels neutres conservaient leur neutralité après s'être décomposés mutuellement.

Homborg, en 1699, avait constaté aussi qu'un poids constant de potasse était saturé par des poids différents des principaux acides.

On aurait donc pu déduire de ces observations la notion d'équivalents d'acides, et d'équivalents de bases.

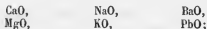
WENZEL publia en 1777 son ouvrage capital sous le titre de *Leçons sur l'affinité chimique des corps*.

Le grand mérite de Wenzel est d'avoir démontré, en s'appuyant sur les réactions mutuelles des sels, ce grand principe de statique chimique, qui a guidé également Lavoisier dans ses recherches, c'est que, dans les réactions chimiques, *rien ne se perd, rien ne se crée*.

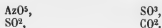
Quand deux sels se décomposent pour former deux autres sels, les éléments des premiers sels doivent se retrouver dans ceux des nouveaux sels produits.

Si les sels sont neutres avant leur décomposition mutuelle, ils produisent de nouveaux sels qui seront également neutres comme les premiers.

En un mot, pour saturer une quantité d'acide sulfurique constante,  $\text{SO}^3$ , et former des sels neutres aux réactifs colorés, l'expérience a prouvé qu'il faut employer :



d'un autre côté, l'expérience démontre que pour saturer un poids de chaux  $\text{CaO}$  il faut employer :



Ces quantités d'acides et de bases peuvent donc se remplacer dans les combinaisons salines sans changer la neutralité des sels ; elles *s'équivalent* au point de vue de la saturation et représentent les équivalents d'acides et les équivalents de bases ; on comprend la neutralité de la liqueur après la double décomposition, puisque rien ne devient libre ; les équivalents se déplacent mais ne se décomposent pas.

On trouve donc dans les observations de Wenzel l'idée précise d'équivalent chimique.

C'est le chimiste anglais Wollaston qui donna le nom d'équivalent à ces quantités pondérales de corps qui se remplacent mutuellement dans les composés.

Wenzel confirma toutes ces observations sur les décompositions salines, par l'analyse des produits formés ; ces expériences furent exécutées avec une exactitude qui ne le cède en rien à celles que l'on pourrait faire aujourd'hui.

Pendant vingt ans les belles observations de Wenzel, qui démontraient la proportionnalité des quantités d'acides ou de bases qui résultent des doubles décompositions, restèrent comme oubliées.

La question fut reprise alors par Richter, chimiste allemand, qui publia de 1792 à 1794 un ouvrage intitulé *Stœchiométrie ou art de mesurer les éléments chimiques*.

Richter confirma d'abord les faits constatés par Wenzel, et établit ensuite, dans son livre, les rapports suivant lesquels les corps se combinent.

On y trouve une idée très nette des équivalents des corps simples, et l'expression d'une loi chimique importante.

La grande découverte de Richter est celle qui se rapporte à la précipitation des métaux les uns par les autres ; il constata que la neutralité qui existait avant la réaction, se retrouve lorsqu'elle est accomplie.

Ces quantités de métaux qui se substituent dans les réactions que Richter a décrites, sans altérer la neutralité du sel, donnent une idée bien juste des équivalents des corps simples : ces quantités, en effet, s'équivalent ; et si tous les métaux pouvaient ainsi se précipiter mutuellement, on aurait, en appréciant le poids des métaux déplacés, un procédé bien simple pour déterminer leur équivalent.

*Pour les sels d'un même genre, il existe donc un rapport constant entre la quantité d'acide et la quantité d'oxygène de la base* : ce qui revient à dire que les quantités d'oxydes qui saturent un même poids d'acide, contiennent la même quantité d'oxygène.

Il est évident que, d'après cette loi de Richter, on peut déduire théoriquement la composition des sels, en se basant sur la proportionnalité des acides et des bases qui se combinent pour former un sel neutre. C'est Richter qui publia le premier des tables d'équivalents.

Les travaux de Wenzel et de Richter, qui étaient de nature à frapper tous les esprits, ne produisirent pas l'effet qu'ils méritaient ; d'abord parce que le monde scientifique était préoccupé des découvertes de Lavoisier, et ensuite parce que des savants éminents, tels que Berthollet, adoptant les idées de Baumé, soutenaient une opinion contraire à celles de Wenzel et Richter, c'est-à-dire la doctrine des combinaisons non définies.

La loi des proportions multiples fut énoncée nettement par un chimiste anglais.

DALTON publia en 1807 un ouvrage ayant pour titre : *Nouveau système de philosophie chimique*, où se trouve précisée, pour la première fois, la loi des proportions multiples.

*Dalton dit, en effet, que lorsque deux corps se combinent en plusieurs proportions, si l'un d'eux est considéré sous le même poids dans les différents composés, les quantités pondérales de l'autre sont entre elles en rapport simple.*

Dalton a établi cette grande loi, qui est, on peut le dire, la base de la chimie, en étudiant d'abord la composition du gaz oléfiant et celle du gaz des marais, et en reconnaissant que, dans ces deux gaz, pour la même quantité de carbone, le gaz des marais contient exactement de double de la quantité d'hydrogène qui est contenue dans le gaz oléfiant.

Il confirma cette première observation par l'étude comparative de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone et celle des différents oxydes de l'azote.

On sait que toutes les analyses chimiques faites sur les corps composés, sont venues démontrer l'exactitude de la loi de Dalton.

La loi des proportions multiples de Dalton fut également confirmée par les expériences d'un autre chimiste anglais Wollaston, qui analysa comparativement les différentes combinaisons de l'acide oxalique avec la potasse.

Il prouva que, dans ces sels, si l'on considère comme constante la proportion de potasse, les quantités d'acide oxalique varient comme les nombres 1, 2, 4.

Ces expériences de Wollaston apportèrent la conviction dans l'esprit des chimistes qui se refusaient à admettre la loi des proportions simples et multiples.

#### DISCUSSION DE PROUST ET DE BERTHOLLET SUR LA LOI DES PROPORTIONS MULTIPLES.

Tous les chimistes ne se sont pas immédiatement rendus à l'évidence établie par Dalton et Wollaston; Berthollet fut un des derniers à admettre la loi des proportions multiples.

Une discussion restée célèbre s'engagea sur ce point entre Berthollet et un chimiste éminent, Proust.

PROUST, élève de Rouelle, comme Lavoisier, soutenait les idées de son maître, qui admettait le principe des proportions simples et définies.

Il prouva par des démonstrations rigoureuses que, dans tous les cas où l'on croyait à une *combinaison indéfinie*, comme pour les sulfures, les oxydes, les silicates, etc., on se trouvait en présence de principes impurs et de composés définis qui se dissolvaient les uns dans les autres.

*Il établit donc que dans les combinaisons chimiques, contrairement à ce qui se produit dans l'organisme, tout se fait par sauts brusques.*

Les travaux de Proust rectifièrent une foule de mauvaises analyses dans lesquelles des mélanges avaient été considérés comme des corps purs.

Proust eut donc l'honneur de livrer contre les proportions indéfinies la dernière bataille et de la gagner.

La discussion célèbre de Proust et de Berthollet, dans laquelle l'avantage est resté à Proust, est, comme on l'a dit souvent, un modèle de discussion scientifique aussi remarquable par le bon goût et l'urbanité que par l'élévation et la profondeur des arguments.

#### LOI DES VOLUMES DE GAY-LUSSAC.

La loi des proportions multiples allait recevoir une démonstration nouvelle, à la suite d'une des plus grandes découvertes de la chimie, due à Gay-Lussac.

A l'époque où Gay-Lussac entreprit ses travaux sur les combinaisons des gaz entre eux, les rapports en volume suivant lesquels les corps se combinent n'étaient pas encore déterminés avec précision.

Cette incertitude s'étendait même aux rapports en volumes de l'oxygène et de l'hydrogène qui forment l'eau.

Gay-Lussac publia, en collaboration avec de Humboldt, un travail pour élucider cette question, et démontra que, dans la production de l'eau, les deux gaz se combinent exactement dans le rapport de un volume d'oxygène contre deux volumes d'hydrogène.

Dans un autre mémoire, Gay-Lussac établit *qu'il existe non seulement un rapport simple entre les volumes de deux gaz qui se combinent, mais encore entre la somme des volumes des gaz qui se combinent, et le volume qu'occupe la combinaison elle-même prise à l'état gazeux.*

Ainsi, deux volumes d'hydrogène s'unissent à un volume d'oxygène pour former deux volumes de vapeur d'eau. Deux volumes d'azote combinés à un volume d'oxygène, donnent deux volumes de protoxyde d'azote : dans ce cas, les trois volumes de gaz se réduisent à deux, par l'effet de la combinaison.

Deux volumes d'azote et deux volumes d'oxygène donnent quatre volumes de bioxyde d'azote.

Deux volumes d'azote et quatre volumes d'oxygène donnent quatre volumes d'acide hypoazotique.

Six volumes d'hydrogène et deux volumes d'azote produisent quatre volumes d'ammoniaque.

Deux volumes d'hydrogène et deux volumes de chlore donnent quatre volumes d'acide chlorhydrique, etc., etc.

Telle est la loi si importante, découverte par Gay-Lussac, relative aux combinaisons des corps gazeux, et qui a exercé une si grande influence sur les progrès de la chimie.



Je dirai plus loin le parti que les partisans de la théorie atomique ont tiré de la découverte de Gay-Lussac, pour appuyer les idées qu'ils soutiennent.

#### DÉTERMINATION DES ÉQUIVALENTS.

J'ai démontré, en analysant les découvertes précédentes, comment l'idée d'équivalents d'acides, de bases et de corps simples s'est introduite en chimie.

En étudiant la double décomposition des sels, qui après leurs réactions mutuelle conservent leur neutralité, en voyant un métal en déplacer un autre sans altérer la neutralité de la molécule saline, on a dû reconnaître que ces quantités pondérales de corps, qui se remplacent ainsi dans les combinaisons chimiques et que l'analyse peut apprécier avec exactitude, s'équivalent réellement.

Pour représenter les réactions chimiques, pour en prévoir et en calculer les résultats, il fallait déterminer avec précision ces *masses chimiques* qui se remplacent mutuellement : car il ne faut pas l'oublier, *les équivalents sont des nombres qui représentent les rapports suivant lesquels les corps se combinent* : c'est cette définition que l'on trouve du reste dans les écrits de Dalton et Wollaston.

Pour déterminer les équivalents, il faut donc analyser les composés qui se prêtent le mieux à cette appréciation.

Si les corps simples ne se combinaient entre eux qu'en une seule proportion, la détermination de leur équivalent ne présenterait aucune difficulté ; elle résulterait de la simple analyse des composés binaires.

Mais les corps simples se combinent entre eux en plusieurs proportions ; un métal forme, en s'unissant à l'oxygène, plusieurs oxydes ; et le moins oxygéné n'est pas toujours celui qui convient le mieux pour déterminer l'équivalent du métal.

En outre, il arrive que le composé qui sert à la fixation d'un équivalent, tel qu'un oxyde, un sulfure, un chlorure, ne résulte pas toujours de la combinaison d'un équivalent de métalloïde avec un équivalent de métal : des considérations d'isomorphisme prouvent que l'alumine doit être représentée par la formule  $Al^2O^3$ , et que le chlorure d'aluminium n'a pas pour formule  $Al\ Cl$ , mais bien  $Al^2Cl^3$  ; c'est donc cette dernière formule qu'il faut adopter pour déterminer l'équivalent de l'aluminium, par l'analyse de son chlorure.

Le point le plus délicat de la fixation des équivalents est donc la *détermination de la formule du corps* qui sert à cette opération.

Dans la plupart des cas, l'équivalent d'un métal est la quantité du métal qui se combine avec 100 d'oxygène pour former le premier degré d'oxydation de ce métal ; mais cette règle n'est pas générale.

Pour fixer les formules des corps composés qui servent à déterminer les équivalents des corps simples, on se fonde sur un grand nombre de considérations chimiques qui seront développées dans le cours de notre *Encyclopédie chimique*, mais en général sur les analogies que présente le corps avec les autres composés dont la formule est certaine.

La méthode qui sert souvent pour apprécier la formule des corps composés est basée sur une des plus grandes découvertes de la chimie, qui est l'isomorphisme.

#### ISOMORPHISME.

On doit à Gay-Lussac une observation très importante, qui était de nature à mettre sur la voie de la découverte de l'isomorphisme.

Gay-Lussac a reconnu en effet que l'alun à base de potasse et l'alun à base d'ammoniaque mélangés dans la même dissolution, cristallisent ensemble sans que la forme des cristaux soit altérée; il vit, en outre, qu'en portant un cristal d'alun de potasse dans une dissolution d'alun d'ammoniaque ou un cristal d'ammoniaque dans une dissolution d'alun de potasse, les deux couches d'aluns différents se superposaient alternativement et que la forme du cristal n'éprouvait aucune altération.

Des faits du même genre furent observés, à la même époque, par Beudant, sur plusieurs autres dissolutions salines.

Mais ces observations restaient isolées, et c'est Mitscherlich qui en 1820, à la suite d'observations nombreuses sur les corps cristallisés, a donné réellement la définition de l'isomorphisme et en a démontré l'importance : cette grande découverte chimique doit donc lui être attribuée.

La loi de l'isomorphisme peut être formulée de la manière suivante :

*Les corps isomorphes sont ceux qui cristallisent de la même manière et qui peuvent se remplacer dans un même cristal sans en modifier sensiblement la forme fondamentale, tandis que les angles des cristaux éprouvent souvent, dans ce cas, de légères altérations dans leurs valeurs.*

*Les corps isomorphes ont une composition chimique semblable, et sont en général formés du même nombre d'équivalents.*

On comprend tout le parti précieux que l'on peut tirer de l'isomorphisme pour déterminer l'équivalent de certains corps simples ou composés.

Supposons, en effet, qu'il s'agisse de fixer l'équivalent de l'aluminium en analysant son oxyde ou son chlorure. On sait qu'il n'existe jusqu'à présent qu'une seule combinaison d'aluminium avec l'oxygène et le chlore; faut-il représenter la formule de l'alumine par  $AlO$  et assimiler ce corps à la chaux ou à la magnésie? L'isomorphisme nous apprend que cela est impossible, parce que l'alumine cristallise en prismes hexaèdres comme l'oxyde de fer  $Fe^2O^3$  et l'oxyde de chrome  $Cr^2O^3$ .

En outre, dans les aluns, l'alumine peut remplacer les oxydes de fer et de chrome sans altérer la forme des cristaux : l'alumine est donc isomorphe avec les oxydes de fer et de chrome, sa formule est  $Al^2O^3$ , celle de son chlorure est  $Al^2Cl^3$  : c'est en se basant sur ces formules qu'on détermine l'équivalent de l'aluminium.

La loi de l'isomorphisme présente une telle sûreté que souvent, après avoir constaté l'isomorphisme d'un composé dont la composition est incertaine, avec un autre corps dont la composition est connue, on affirme la composition du corps que l'on examine, sans en avoir fait l'analyse chimique.

L'isomorphisme, dans nos recherches chimiques, est donc pour le chimiste d'un secours très précieux : cette loi trouve aussi dans la minéralogie de nombreuses applications.

Dans l'analyse, c'est par l'isomorphisme que l'on explique la présence, dans les minéraux, de corps qui ne s'y trouvent qu'en proportions très faibles et qui ne correspondent pas à des proportions définies.

Seulement, qu'il me soit permis de placer ici, à l'occasion de l'isomorphisme, une considération que j'ai soumise souvent aux minéralogistes et que j'ai développée dans mes cours.

Je crois qu'en exprimant la composition des minéraux complexes, on fait quelquefois abus de l'isomorphisme, que l'on ne tient pas assez compte des milieux dans lesquels les minéraux ont cristallisé, et de la quantité de substances étrangères laissées par les *eaux mères* ou les *atmosphères gazeuses*, au milieu desquelles les cristaux ont pris naissance.

Lorsque nous faisons cristalliser des corps minéraux ou organiques dans des liqueurs qui contiennent d'autres substances en dissolution, nous trouvons quelquefois, dans les cristaux les mieux définis, plusieurs centièmes de ces matières étrangères; le même fait a dû se reproduire lors de la production des minéraux, et pour l'expliquer on ne doit pas avoir recours à des considérations basées sur l'isomorphisme.

Aussi, dans ces dernières années, plusieurs minéralogistes habiles ont décrit avec soin les procédés qui permettent de distinguer, dans un cristal, les éléments qui sont réellement constitutifs, d'avec ceux qui se trouvent à l'état de simple mélange.

#### TABLE D'ÉQUIVALENTS.

La notation en équivalents a été adoptée par Gay-Lussac et par ses élèves : elle devait séduire en effet tous ceux qui redoutent, en chimie, les considérations théoriques.

Le grand avantage des équivalents est de ne reposer sur aucune hypothèse, et de n'exprimer que des résultats d'expériences et d'analyses, les équivalents étant des nombres qui représentent simplement les rapports suivant lesquels les corps se combinent.

On sait que les équivalents, à part quelques rares exceptions, sont déterminés aujourd'hui avec une certitude presque absolue.

Beaucoup de chimistes se sont occupés de cette question et ont perfectionné les méthodes analytiques : des tables d'équivalents ont été données par Dalton et Wollaston; mais il serait bien injuste de ne pas reconnaître que cette grande œuvre est due presque exclusivement à Berzélius, qui a consacré à cette question une partie de sa vie et qui, en modifiant les signes proposés par Dalton, a le premier montré toute l'utilité de l'emploi des symboles dans les formules chimiques.

J'ai dit que l'analyse des composés et la détermination des équivalents donnaient des nombres qui représentent les rapports suivant lesquels les corps se combinent.

Pour rendre les comparaisons possibles, il fallait choisir une unité à laquelle tous les équivalents seraient rapportés.

Pendant longtemps l'unité de comparaison adoptée par tous les chimistes a été 100 d'oxygène, représentant l'équivalent de ce corps et auquel on rapportait tous les autres équivalents.

On appelait équivalent d'un corps simple la quantité de ce corps qui se combine avec 100 parties d'oxygène, c'est-à-dire un équivalent d'oxygène, pour former le premier degré de combinaison.

Le premier degré de combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène, pour former de l'eau, était donc représenté par la formule équivalente  $\text{HO} : 100$  expriment l'équivalent de l'oxygène et 12,5 l'équivalent d'hydrogène.

Cette adoption de l'oxygène comme unité de comparaison était naturelle ; car tous les corps simples, à l'exception du fluor, se combinent à l'oxygène, et c'est en général de la composition des oxydes que l'on déduit l'équivalent de ces corps.

Depuis quelques années cette convention parait abandonnée ; c'est l'équivalent de l'hydrogène, c'est-à-dire 12,5, qui est pris pour unité de comparaison, au lieu de 100 qui représentait l'équivalent de l'oxygène.

On obtient ainsi des nombres moins forts que les anciens, qui se retiennent plus facilement et qui simplifient les calculs.

Mais les deux sortes de tables d'équivalents servent de la même manière aux calculs chimiques et donnent les mêmes résultats ; car si les nombres sont changés, les rapports entre ces nombres sont restés les mêmes ; ainsi pour la composition de l'eau, les deux tables donnent les nombres  $\frac{100}{12,5}$  et  $\frac{8}{1}$ , qui sont dans le même rapport.

#### THÉORIE ATOMIQUE.

Si les chimistes qui appartiennent à l'école de Gay-Lussac adoptent la notation en équivalents, d'autres savants se servent de la notation en atomes.

L'hypothèse des atomes remonte à une très haute antiquité. On attribue généralement aux philosophes grecs la création du mot *atome* ; ils considéraient la matière comme n'étant pas divisible à l'infini ; pour eux les corps étaient formés par la réunion de molécules insécables qu'ils ont désignées sous le nom d'atomes.

La théorie atomique discutée par de grands esprits comme Descartes, Gassendi, ne devait faire aucun progrès tant qu'elle restait en dehors des démonstrations expérimentales.

Les anciens chimistes tels que Van Helmont, Lemery, Boerhaave, ont souvent parlé dans leurs écrits de particules indivisibles des corps qui représentaient des atomes. R. Boyle expliquait les différences dans les affinités des corps par l'inégalité de leurs molécules.

En analysant précédemment les découvertes de Dalton j'ai rappelé qu'après

avoir énoncé la loi des proportions multiples dans son *Nouveau système de philosophie chimique*, il avait donné déjà un corps scientifique à la théorie des atomes en disant *que tous les faits de la chimie s'expliquent facilement si l'on admet que les corps sont formés de parties infiniment petites, insécables, d'atomes en un mot, qui diffèrent entre eux par leur poids, et qui, au lieu de se pénétrer, s'ajoutent les uns aux autres.*

L'atome, il ne faut pas l'oublier, est donc toujours quelque chose de fictif; mais en admettant son existence Dalton rend compte d'un très grand nombre de faits.

Si chaque corps est formé d'atomes spéciaux qui diffèrent entre eux non seulement par leur poids, mais aussi par l'ensemble de leurs propriétés, on comprend facilement les différences que les corps présentent entre eux.

L'hypothèse des atomes rend compte également de la loi des proportions définies; en effet, comme les corps sont formés par la juxtaposition d'atomes différents et insécables, l'insécabilité des atomes entraîne nécessairement le fait de la proportion définie dans la combinaison: la loi des proportions exprime simplement les rapports qui existent entre le poids des atomes qui se combinent.

En s'appuyant sur les considérations qui précèdent, Dalton admit donc que les proportions suivant lesquelles les corps se combinent, représentent les poids relatifs de leurs atomes.

Dalton eut également la pensée de prendre un poids d'atome comme unité et de lui comparer les poids de tous les autres corps: il choisit l'hydrogène, comme on le fait aujourd'hui.

Il admit que l'eau est formée, en poids, de 1 d'hydrogène et de 7 d'oxygène, et que par conséquent le poids de l'atome de l'oxygène était de 7: on sait qu'il est de 8; mais, à l'époque de Dalton, l'analyse chimique ne pouvait pas présenter l'exactitude qu'elle offre aujourd'hui.

On voit qu'à ses débuts la théorie des atomes se confondait avec la théorie des équivalents. En effet, 1 et 8 représentent ce qu'on appelle aujourd'hui les poids des équivalents de l'hydrogène et de l'oxygène.

Ces deux nombres représentent les rapports pondéraux suivant lesquels l'hydrogène et l'oxygène se combinent pour former de l'eau: ils expriment les atomes de Dalton, qui sont pour nous des équivalents.

Aussi ces poids atomiques de Dalton furent-ils appelés équivalents par Wollaston, et nombres proportionnels par Davy.

Si le sens du mot *atome* en était resté là, c'est-à-dire au point où l'avait laissé Dalton, la théorie des équivalents et celle des atomes se seraient confondues.

Dans les deux théories les corps composés auraient été exprimés par les mêmes formules, et l'eau dans les deux notations aurait toujours été représentée par la formule  $\text{H}_2\text{O}$ .

Mais aujourd'hui l'expression d'*atome* n'a plus la même signification qu'à l'origine de la théorie atomique, et la distinction entre les équivalents et les atomes devait sortir, chose singulière, de la loi de Gay-Lussac, c'est-à-dire des travaux du grand chimiste qui n'a jamais voulu admettre la théorie actuelle des

atomes; il a toujours donné la préférence aux équivalents, se fondant, comme il nous l'a dit souvent, sur cette considération, que la théorie des atomes est basée sur une hypothèse.

J'ai dit que Gay-Lussac avait étendu aux gaz la loi de Dalton, en constatant qu'il existe un rapport simple, non seulement entre les volumes de deux gaz qui se combinent, mais aussi entre le volume de ces gaz et le volume du composé qui se produit par la combinaison.

Berzélius, s'appuyant sur cette loi de Gay-Lussac et adoptant les idées de Dalton sur les atomes, remplaça, dans l'énoncé de la loi de Gay-Lussac, le mot *volume* par le mot *atome*, et dit que la loi de Gay-Lussac s'expliquait *en admettant que les gaz simples contiennent le même nombre d'atomes sous des volumes égaux*.

*C'est parce qu'ils contiennent le même nombre d'atomes pour les mêmes volumes, que les volumes des gaz se combinent toujours en rapport simple.*

Cette hypothèse si ingénieuse, développée par Ampère et par Avogadro, recevait une confirmation par l'examen des propriétés physiques des gaz, qui semblent *effectivement constitués* de la même manière : car ils éprouvent dans leurs volumes les mêmes modifications par la compression, par l'action de la chaleur, etc.

Si l'on admet avec Ampère que tous les gaz, sous le même volume, contiennent le même nombre d'atomes, on arrive à cette conséquence qui est de premier ordre, c'est que le poids des atomes est proportionnel à la densité des gaz.

On a donc ainsi, par la détermination de la densité des gaz, le moyen bien simple d'apprécier leurs poids atomiques.

Si dans ce mode de détermination du poids des atomes il s'est présenté des anomalies, elles peuvent être expliquées, soit par la découverte de l'*allotropie*, soit par les observations importantes de M. Cahours.

*M. Cahours a prouvé, en effet, que les molécules d'une vapeur ne prennent leur écartement normal qu'à une température suffisamment éloignée de leur point d'ébullition.*

Berzélius, dans ses tables qui représentent la composition des corps et qui ont rendu de si grands services à la chimie, adopta en 1815 la représentation des corps en atomes.

#### HYPOTHÈSE DE PROUT.

Je ne ferai que signaler ici une observation de Prout, publiée en 1815, qui a occupé les chimistes à une certaine époque et sur laquelle on est revenu encore dans ces derniers temps.

Prout avait admis que les densités des gaz tels que l'oxygène, l'azote, le chlore, etc., sont des multiples, par des nombres entiers, du nombre qui représente la densité de l'hydrogène, et que les poids atomiques d'un certain nombre de corps sont également des multiples, par des nombres entiers, du poids atomique de l'hydrogène.

Il a été établi que cette considération reposait sur des déterminations inexactes, et elle est aujourd'hui complètement rejetée.

## LOI DES CHALEURS SPÉCIFIQUES DE DULONG ET PETIT.

Une découverte importante, publiée en 1819 et connue sous le nom de *loi de Dulong et Petit*, allait donner un nouveau moyen de déterminer le poids des masses chimiques qui entrent dans les combinaisons et fournir un appui incontestable à la théorie atomique.

On sait que la chaleur spécifique d'un corps est la chaleur nécessaire pour élever d'un degré la température de l'unité du poids de ce corps.

L'expérience a démontré que les différents corps possèdent des chaleurs spécifiques différentes.

*Dulong et Petit ont prouvé qu'il faut employer la même quantité de chaleur pour élever d'un degré les quantités de corps proportionnelles à leurs poids atomiques.*

On peut énoncer de la manière suivante la loi de Dulong et Petit :

*La chaleur spécifique des atomes des corps simples est la même pour tous ; par conséquent le produit de la chaleur spécifique d'un corps simple par son poids atomique est un nombre constant.*

Le travail si important de Dulong et Petit a donc donné le moyen de confirmer, par une détermination physique, les poids atomiques, qui jusqu'alors n'avaient été obtenus que par des procédés chimiques.

## NOMBRES PROPORTIONNELS THERMIQUES.

La loi de Dulong et Petit fut complétée et confirmée en 1849 par Regnault, qui démontra, dans ses beaux travaux, que la loi de Dulong et Petit s'appliquait à tous les corps, à la condition de dédoubler les poids atomiques de quelques corps simples et de modifier quelques formules de corps composés qui avaient servi à déterminer certains poids atomiques.

Ainsi, d'après Regnault, il faut dédoubler les poids atomiques du potassium, du sodium, du lithium et de l'argent.

Cela revient à dire qu'au lieu de représenter les oxydes de ces métaux par  $\text{KO}$ ,  $\text{NaO}$ ,  $\text{LiO}$ ,  $\text{AgO}$ , il faut adopter les formules  $\text{K}^2\text{O}$ ,  $\text{Na}^2\text{O}$ ,  $\text{Li}^2\text{O}$ ,  $\text{Ag}^2\text{O}$ .

On obtient ainsi ce qu'on peut appeler les nombres proportionnels thermiques.

Les considérations d'isomorphisme sont venues confirmer les observations de Regnault et appuyer les changements qu'il a proposés dans les formules de quelques oxydes.

Ainsi le sulfure de cuivre  $\text{Cu}^2\text{S}$  et le sulfure d'argent sont isomorphes ; ils doivent donc avoir même formule : la formule du sulfure d'argent devient alors  $\text{Ag}^2\text{S}$ , ce qui donne à l'oxyde d'argent la formule  $\text{Ag}^2\text{O}$ .

En outre, le sulfate d'argent est isomorphe avec le sulfate de soude ; si le sulfate d'argent a pour formule  $\text{SO}^3$ ,  $\text{Ag}^2\text{O}$ , il faut donner, d'après Regnault, au sulfate de soude la formule  $\text{SO}^3$ ,  $\text{Na}^2\text{O}$ .

C'est l'adoption de ces nombres déterminés par la loi de Dulong et Petit qui

permet de construire la table des nombres proportionnels thermiques, que l'on peut considérer comme formant un accord entre la théorie des équivalents et celle des atomes.

#### COMPARAISON ENTRE LES ATOMES ET LES ÉQUIVALENTS.

Je viens d'exposer parallèlement la théorie des atomes et le principe des équivalents.

En voyant les chimistes les plus distingués se diviser sur cette question, les uns adoptant les équivalents et les autres les atomes, il est évident que l'on peut adopter l'une ou l'autre de ces théories pour interpréter les phénomènes chimiques.

Quant à nous, tout en reconnaissant les mérites de la théorie atomique, qui a fait naître incontestablement des travaux importants, nous restons fidèle aux équivalents en nous abritant derrière le grand nom et la grande autorité de Gay-Lussac.

J'ajouterai que c'est le principe des équivalents qui est adopté dans l'enseignement de l'École polytechnique, et qui nous permet d'expliquer à nos élèves les travaux les plus récents et les découvertes des chimistes éminents qui dans leurs mémoires et leurs écrits admettent la théorie atomique.

Tout en adoptant les équivalents, nous ne négligerons jamais, dans notre enseignement, de faire ressortir tout ce que la théorie atomique présente d'intéressant, et l'influence qu'elle a exercée sur les progrès de la chimie.

Nous n'ignorons pas que le premier devoir du professeur, lorsqu'il s'adresse à un auditoire comme celui de l'École polytechnique, est de présenter et de discuter toutes les grandes idées scientifiques.

#### LOI DE FARADAY.

L'action que l'électricité exerce sur les sels permet de vérifier les quantités de corps qui entrent dans les combinaisons et qui se remplacent, c'est-à-dire les équivalents.

*Faraday a reconnu en effet que lorsqu'un même courant traverse successivement plusieurs corps différents pourant se décomposer sous son influence, les poids des éléments qu'il sépare dans chacun d'eux, sont entre eux comme les équivalents chimiques de ces éléments.*

C'est ce principe qui porte le nom de loi de Faraday.

M. Edmond Becquerel a reconnu que, dans la décomposition des sels alcalins par un courant électrique, c'est toujours un équivalent d'acide qui se transporte au pôle positif, et un équivalent de base qui se rend au pôle négatif, quelle que soit la composition du sel.

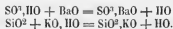


## SYSTÈME DU DUALISME. — SYSTÈME UNITAIRE.

Le système du dualisme est le système que Lavoisier a appliqué à la constitution des sels.

On sait que Lavoisier a admis que lorsqu'un acide se combine à une base, les deux corps se juxtaposent, dans la combinaison, en conservant leur premier groupement moléculaire.

Ainsi  $\text{CO}^2 + \text{CaO}$  forme du carbonate de chaux qui a pour formule  $\text{CO}^2, \text{CaO}$  et non  $\text{CO}^2 \text{Ca}$ . Si l'on considère la réaction d'une base anhydre sur un acide hydraté ou celle d'un acide anhydre sur une base hydratée, les réactions, d'après la théorie de Lavoisier, doivent s'écrire de la manière suivante :



Dans la formation des sels, les acides et les bases conservent donc leur constitution première; seulement l'eau d'hydratation de l'acide ou de la base se trouve chassée par le fait même de la combinaison de l'acide avec la base.

Cette théorie de Lavoisier parut pendant longtemps confirmée par la théorie électro-chimique et par les décompositions électro-lytiques.

On sait, d'après les idées de Davy, que lorsque deux corps se combinent, c'est que l'un est électro-positif et l'autre électro-négatif, et que leur affinité se mesure par l'intensité des tensions électriques : la décomposition des corps composés, au moyen de la pile, est une opération dans laquelle la pile restitue à chaque élément les électricités opposées qu'ils possédaient, et les chasse ainsi aux pôles de nom contraire.

Berzélius a donné à cette idée de Davy une forme et une extension nouvelles, en admettant que les atomes de tous les corps ont deux pôles, où s'accumulent des quantités d'électricité qui ne sont pas toujours égales; suivant la prépondérance dans les atomes de ces électricités différentes, le corps est électro-positif ou électro-négatif.

Quand un corps s'unit à un autre, les deux corps se juxtaposent par leurs pôles contraires, échangeant ainsi leur électricité : cet échange donne lieu à des phénomènes chimiques ou lumineux.

C'est en se basant sur cette théorie que Berzélius est arrivé à classer les corps simples en corps électro-positifs et corps électro-négatifs.

Le système du dualisme a été étendu non seulement aux sels formés par les oxacides et les oxybases, mais aussi aux combinaisons des sulfures et des chlorures entre eux, les sulfures et les chlorures électro-positifs pouvant se combiner avec ceux qui sont électro-négatifs et former des sulfosels et des chlorosels.

La théorie du dualisme fut admise d'abord par tous les chimistes; elle expliquait avec une grande simplicité les réactions des sels et les phénomènes de double décomposition; on pensait qu'elle était confirmée par la synthèse et par l'analyse et aussi par les décompositions électrolytiques.

En soumettant une dissolution de sulfate de soude à l'action de la pile, l'élément électro-négatif, l'acide sulfurique se rend au pôle positif, tandis que l'élément électro-positif, la soude, se trouve au pôle négatif.

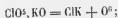
Lorsqu'un sel de cuivre, tel que le sulfate, décomposé par la pile donnait au pôle positif non de l'oxyde de cuivre, mais du cuivre métallique, on admettait que la décomposition électrolytique du sulfate de cuivre était la même que celle du sulfate de soude; seulement l'eau était dans ce cas décomposée comme le sulfate de cuivre; l'hydrogène, résultant de cette décomposition, se rendait au pôle positif avec l'oxyde de cuivre et opérait alors la réduction de l'oxyde métallique.

Vint ensuite le système unitaire, que l'on opposa à celui du dualisme.

L'expression de *système unitaire*, opposée au système du dualisme, est de Gerhardt, mais l'idée est ancienne.

En 1815 Davy disait déjà : L'hydrogène joue un rôle essentiel dans la constitution des acides : c'est lui qui convertit l'iode en acide, pour former l'acide iodhydrique; c'est encore lui qui constitue à l'état d'acide 1 équivalent d'iode et 6 équivalents d'oxygène unis dans l'acide iodique; dans l'acide chlorique il joue un rôle analogue.

Davy disait encore : Le chlorate de potasse  $\text{ClO}^5, \text{KO}$  qui est un sel neutre, donne, par l'action de la chaleur, du chlorure de potassium, qui est encore un sel neutre, et 6 équivalents d'oxygène :



cela prouve, dit Davy, que, dans le chlorate de potasse, il n'existe ni acide chlorique  $\text{ClO}^5$ , ni potasse  $\text{KO}$ , mais seulement  $\text{ClO}^6\text{K}$ .

Ici le raisonnement relatif à la non-existence de  $\text{KO}$  dans le chlorate de potasse, parce que le chlorate donne du chlorure de potassium par la calcination, n'est pas admissible; car le chlore qui résulte de la décomposition de l'acide chlorique doit décomposer la potasse, comme on peut le démontrer par une expérience directe : ainsi la présence du chlorure de potassium dans le produit de la calcination du chlorate ne démontre en rien sa préexistence.

En 1816 Dulong adopta les idées de Davy et leur donna un certain développement.

Il admit, en effet, que les oxacides hydratés et les acides organiques possèdent une constitution binaire, qu'ils sont comparables aux hydracides et qu'ils peuvent être considérés comme des hydrures d'un radical composé.

Ainsi l'acide oxalique représenté alors par la formule  $\text{C}^2\text{O}^3, \text{HO}$  peut être représenté, d'après Dulong, par cette autre formule  $\text{C}^2\text{O}^4, \text{H}$ , c'est-à-dire comme l'hydrure d'acide carbonique : Dulong rappela, en outre, que l'oxalate d'argent  $\text{C}^2\text{O}^3, \text{AgO}$ , se dédouble par la calcination comme s'il avait pour formule  $\text{C}^2\text{O}^4\text{Ag}$  : car il dégage de l'acide carbonique et laisse un résidu d'argent métallique.

Les idées modernes des chimistes unitaires se retrouvent donc en partie dans les publications de Davy et de Dulong.

Plus tard Gerhardt généralisa cette théorie et envisagea les acides, les sels et un grand nombre de corps organiques comme constituant des molécules uniques,

dans lesquelles certains corps peuvent être déplacés par *voie de substitution*, non par *addition* ; il appliquait donc à tous les corps l'idée de substitution dont nous parlerons plus loin en traitant des découvertes de la chimie organique.

Il opposa ainsi d'une manière très nette à la théorie dualistique celle du système unitaire, dans lequel les combinaisons, au lieu de se faire par *addition*, se produisent par *substitution*.

Pour Gerhardt, un acide est un corps hydrogéné dans lequel l'hydrogène peut être remplacé, par substitution, par une quantité équivalente de métal : on voit que ce principe est bien différent de celui que Lavoisier avait proposé pour interpréter la constitution des sels.

En effet, d'après Lavoisier, la réaction de l'acide sulfurique sur la potasse est représentée par la formule suivante :



Pour les partisans de la théorie unitaire, la formation du sulfate de potasse doit être représentée ainsi :



ce n'est pas une addition d'acide sulfurique qui se fait à la potasse, pour former du sulfate de potasse, mais une substitution de H par K.

Il résulte donc de cette théorie que les acides et les sels peuvent être réellement confondus et présentent la même constitution ; seulement un acide est un sel d'hydrogène ou mieux d'*hydrogénium*, tandis qu'un sel ordinaire est un sel d'un métal.

#### GROUPEMENT DES ÉLÉMENTS SALINS.

Peut-on déterminer rigoureusement, dans un sel, le groupement des éléments ?

A cette question je répondrai sans hésitation par la négative ; ou du moins je dirai que cette détermination n'a jamais été faite.

Les partisans de la théorie électro-chimique disaient que la décomposition, par un courant électrique, du sulfate de soude, était une démonstration analytique de la présence de l'acide sulfurique et de la soude dans le sel soumis à l'expérience : on sait aujourd'hui qu'il n'en est rien, car les résultats de l'expérience ne sont plus les mêmes lorsqu'on opère la décomposition électrolytique du sulfate de soude en présence du mercure. Si, en effet, dans la décomposition électrolytique du sulfate de soude, on met du mercure au pôle négatif, de manière à soustraire le sodium à l'action de l'eau, au lieu d'obtenir de la soude, on constate la formation d'un amalgame de sodium.

Cette expérience est donc en faveur de la théorie unitaire de Davy et n'établit pas, comme on l'avait cru, que le sulfate de soude a pour formule  $\text{SO}^3, \text{NaO}$  et non  $\text{SO}^4\text{Na}$ .

Pour démontrer la constitution du sulfate de soude représenté par  $\text{SO}^3, \text{NaO}$ , on a eu recours aussi à des considérations basées sur la synthèse ; on a dit que le

sulfate de soude doit avoir réellement pour formule  $\text{SO}^3, \text{NaO}$ , car c'est avec l'acide sulfurique et la soude qu'on le produit avec le plus de facilité.

Cela est vrai; mais aussi il ne faut pas oublier que ce n'est pas seulement avec de l'acide sulfurique et de la soude qu'on produit du sulfate de soude, mais qu'on peut l'obtenir en faisant agir à chaud de l'oxygène sur du sulfure de sodium  $\text{SNa} + \text{O}^4 = \text{SO}^3, \text{NaO}$ , et que dans ces derniers temps, par le procédé Hargreaves, on est arrivé à fabriquer en grand le sulfate de soude, en oxydant sous l'influence de l'air humide, en présence du sel marin, l'acide sulfureux qui résulte de l'oxydation de la pyrite.



Les théories unitaires et dualistes sont donc l'une et l'autre fondées sur des hypothèses; car les dualistes peuvent dire aux unitaires qui leur reprochent le côté hypothétique de leur théorie, qu'eux aussi font une hypothèse, lorsqu'en mettant l'acide sulfurique  $\text{SO}^3$  en présence de la potasse  $\text{KO}$ , ils admettent que les groupements primitifs se décomposent pour former  $\text{SO}^4\text{K}$ .

Aussi, dans mon enseignement de l'École polytechnique, j'expose les deux théories du système unitaire et du système dualistique, en disant que la question du groupement moléculaire des composés salins paraît insoluble.

#### ANHYDRIDES.

La critique que l'on peut adresser, avec le plus de raison, aux chimistes unitaires, est, selon moi, l'assimilation des acides aux molécules salines.

Les unitaires disent, avec Gerhardt, que tous les acides sont des hydracides, et que la formation d'un sel n'est pas une combinaison par addition, mais un phénomène de substitution dans lequel  $\text{H}$  est remplacé par un métal. Dans cette hypothèse, un acide qui perd son eau n'est plus un acide; aussi d'après Gerhardt un pareil corps, n'étant plus un acide, doit recevoir un nom spécial : Gerhardt, pour exprimer nettement cette idée, qui est la base de sa théorie, comme elle était celle de Dulong, a donné le nom d'*anhydrides* aux acides anhydres. Cette expression est encore aujourd'hui acceptée par les chimistes unitaires.

Je me suis toujours élevé contre cette expression d'*anhydride*, parce qu'elle est en opposition avec les faits les mieux constatés de la science.

Les chimistes savent, en effet, que les acides qui forment avec les bases des sels bien définis, se combinent très facilement avec les bases anhydres, lorsqu'ils ont eux-mêmes perdu leur eau de constitution; et même plusieurs acides anhydres, tels que l'acide carbonique, ne sont pas connus à l'état d'hydrates. Parmi les nombreux acides qui agissent sur les bases lors même qu'ils sont anhydres, je citerai : l'acide carbonique, l'acide sulfureux, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide silicique, l'acide borique, l'acide stannique, l'acide titanique, l'acide tungstique, l'acide molybdique, etc., etc.

Il me paraît donc impossible d'accepter ce principe des anhydrides envisagés comme des corps neutres, qui est en quelque sorte la base de la théorie unitaire, et de considérer les acides comme des hydracides qui forment des sels

par voie de substitution; puisque dans un grand nombre de cas, qu'on peut compter par milliers, les sels se produisent par action directe d'un acide anhydre sur une base anhydre par voie d'addition, et par conséquent sans substitution d'hydrogène.

Il existe en outre une autre considération très importante qui doit, à mon avis, faire rejeter la théorie unitaire qu'on veut opposer à celle de Lavoisier.

Les unitaires assimilent l'acide sulfurique hydraté  $\text{SO}^{\text{H}}\text{II}$  au sulfate de potasse  $\text{SO}^{\text{K}}\text{K}$ , en faisant ressortir les rapports de constitution qui existent entre ces deux corps.

Je crois qu'il n'est pas juste d'assimiler un acide à un sel, et de mettre ainsi ces deux sortes de corps dans le même groupe.

C'est le contraire qu'il faut faire : les chimistes, en s'appuyant sur des considérations théoriques de première importance et aussi sur de nombreuses applications industrielles, doivent faire ressortir les différences essentielles qui séparent les acides des sels, et faire comprendre qu'avec un sel on ne déterminera jamais les réactions que les acides produisent, et cela parce que l'eau n'est pas comparable à une base énergique; en un mot parce que, dans la combinaison d'un acide et d'une base, on constate *le fait capital de la saturation*, ce qui n'arrive pas lorsqu'un acide, comme l'acide sulfurique, est uni à l'eau.

Toutes les réactions des corps organiques établissent également les différences considérables qui éloignent les acides des bases : l'acide sulfurique modifie la plupart des corps organiques, en les transformant isomériquement, en les déshydratant, en les hydratant ou en les saponifiant; tandis que le sulfate de potasse n'exerce sur les corps organiques aucune action, parce que la combinaison saline, qui n'est en rien comparable à un phénomène d'hydratation, a neutralisé, dans les sels, les propriétés de l'acide et de la base.

*Ce dédain du phénomène de la saturation d'un acide par une base*, qui est un des faits les plus importants de la chimie et que Lavoisier avait mis en évidence avec tant de raison dans sa théorie, est la plus grande critique que l'on puisse adresser aux partisans de la théorie unitaire appliquée à la constitution des sels.

En résumé, adoptant de la manière la plus complète les idées et la théorie de Lavoisier, relatives à la constitution des acides hydratés et à la composition des sels, nous admettons :

Que dans la réaction d'une base anhydre sur un acide hydraté, la base chasse l'eau de l'acide, se met à sa place en saturant l'acide d'une manière plus ou moins complète ;

Que dans la réaction d'un acide anhydre sur une base hydratée, l'acide chasse l'eau de la base et se met à sa place ;

Que dans la réaction d'un acide anhydre sur une base anhydre, il se produit des sels semblables à ceux qui résultent de l'action mutuelle des bases ou des acides hydratés ;

Que dans les réactions précédentes il y a juxtaposition des molécules employées et non substitution.

Dans cette question, j'adopte donc entièrement l'opinion d'Ampère, qui, dans

une discussion très vive à laquelle j'assistais et qui portait précisément sur les points que je viens de traiter, disait que, sans pouvoir rien affirmer, tout semblait démontrer que, dans la combinaison saline, l'acide et la base conservaient leur groupement moléculaire primitif; il ajoutait qu'il était très malheureux de voir des chimistes combattre cette idée de groupement moléculaire salin, que l'on s'était donné tant de peine à établir.

Après avoir rappelé ici l'opinion de l'illustre physicien français, qu'il me soit permis de dire que les chimistes unitaires qui n'admettent pas le groupement des molécules d'acides et de bases, dans la combinaison saline, sont précisément ceux qui s'efforcent aujourd'hui de déterminer les groupements, toujours hypothétiques, des corps organiques.

Admettre que dans un sel il n'existe pas de groupement et que ceux des acides et des bases se sont détruits, par le fait de la combinaison saline, c'est faire une hypothèse que l'on peut considérer comme un pas en arrière dans les études chimiques; c'est surtout se mettre en opposition avec toutes ces belles recherches de chimie organique dont le but est de déterminer, autant que possible, le groupement des éléments, et de mettre en évidence les noyaux ou les radicaux.

C'est cette constitution probable des corps organiques qui a servi de base à leur classification scientifique.

On peut demander enfin aux chimistes unitaires qui détruisent le groupement de la potasse, lorsque cette base s'unit à un acide, comment ils représentent la combinaison d'un acide avec une base organique quaternaire comme la quinine : faut-il, dans ce cas aussi, admettre que la constitution première de la base organique est détruite?

En résumé, nous ne voyons aucune raison pour renoncer aux idées si justes que Lavoisier a données sur la constitution des sels et sur leur notation.

#### NOTATION DE GERHARDT.

La notation en équivalents proposée par Dalton et Wollaston, admise par Gay-Lussac et qui est celle que nous adoptons, établit que les équivalents de l'hydrogène, de l'azote, du chlore, etc., correspondent à deux volumes, et que celui de l'oxygène correspond à un volume : la formule en équivalents de l'eau est  $\text{HO}$ , celle de l'acide sulfhydrique est  $\text{HS}$ , celle du protoxyde d'azote est  $\text{AzO}$  : ces formules expriment deux volumes, tandis que les formules de l'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$ , de l'ammoniaque  $\text{AzH}^3$ , de l'hydrogène phosphoré  $\text{PhH}^3$ , représentent quatre volumes.

Pour faire disparaître ces différences, Gerhardt a proposé de considérer comme équivalentes des quantités d'eau, d'ammoniaque, d'acide chlorhydrique, qui correspondent à des volumes égaux.

Représentant l'eau par la formule  $\text{H}^2\text{O}$ , et la considérant comme formée de deux atomes ou volumes d'hydrogène et comme occupant deux volumes, l'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  sera formé d'un atome ou volume d'hydrogène, et d'un atome ou volume de chlore et occupera deux volumes; l'ammoniaque  $\text{AzH}^3$

sera formée d'un atome ou volume d'azote, et de trois atomes ou volumes d'hydrogène occupant deux volumes : il en sera de même pour les formules  $Az^2O$ ;  $AzO$ ;  $CO$ ;  $CO^2$ ;  $CH^4$ ;  $C^2H^4$ , qui correspondent également à deux volumes.

Gerhardt a été conduit à introduire cette réforme dans la notation de Berzélius en se basant sur les considérations suivantes :

Envisageant une molécule d'eau comme formée de deux atomes d'hydrogène et d'un atome d'oxygène, et l'acide carbonique comme contenant un atome de carbone et deux atomes d'oxygène, on est frappé d'un fait, c'est que dans aucune des réactions de la chimie organique représentées dans la notation de Berzélius, il ne se dégage des quantités d'eau et d'acide carbonique correspondant à  $H^2O$  et à  $CO^2$ ; mais que les quantités de ces corps qui se forment ne sont jamais inférieures à celles qui correspondent aux formules doubles, c'est-à-dire à  $H^4O^2$  et à  $C^2O^4$ .

On peut en conclure, dit Gerhardt, qu'une erreur est commise dans les formules de la chimie organique; qu'elles sont deux fois trop fortes et qu'il faut les dédoubler, comme il convient de réduire de moitié les poids atomiques des métaux. On sait aujourd'hui que, dans cette dernière considération, Gerhardt avait été trop loin et qu'il n'a pas été suivi, dans cette voie, par ses partisans.

#### POLYATOMICITÉ.

Si je voulais adopter exactement l'ordre chronologique des découvertes, la question de la polyatomicité, qui est sans aucun doute une des plus importantes de la chimie, devrait être traitée plus loin; mais comme elle se lie d'une manière intime avec les considérations que je viens de présenter sur les proportions multiples, sur les équivalents et sur les atomes, je résumerai ici les découvertes principales qui se rattachent à la polyatomicité des acides, des bases et des corps simples.

Dans l'exposé des découvertes relatives à la polyatomicité qui sont consignées dans un certain nombre d'ouvrages modernes, je dirai, en toute franchise, que de regrettables oublis ont été commis; on me permettra donc de rétablir ici les droits de découvertes qui appartiennent à chacun, en me comprenant dans cette restitution scientifique.

#### POLYATOMICITÉ DES BASES.

L'idée de polyatomicité fut introduite en chimie le jour où Berzélius, s'appuyant sur des découvertes que j'ai résumées, formula la loi suivante : *Dans les oxydes, il existe toujours un rapport simple et constant entre l'oxygène de l'oxyde et l'oxygène de l'acide.*

Cette loi fut énoncée en 1811 par Berzélius; elle conduisait à cette conséquence, c'est qu'en combinant le même acide, tel que l'acide nitrique, à des bases qui contiennent des quantités différentes d'oxygène, comme la potasse  $KO$  et le peroxyde de fer  $Fe^2O^3$ , les nitrates neutres formés par ces deux bases ne

devaient pas contenir le même nombre d'équivalents d'acides; et si le nitrate neutre de potasse était représenté par la formule  $AzO^5.KO$ , le nitrate neutre de peroxyde de fer devait avoir pour formule  $(AzO^5)^3.Fe^3O^3$ ; c'est en effet ce que l'expérience confirme; elle démontre même quelque chose de plus et qui est d'une grande importance: c'est que l'affinité du peroxyde de fer pour l'acide nitrique ne se satisfait pas en une fois, que la saturation se produit successivement de manière à former les sels suivants:



Un pareil fait se reproduit pour les combinaisons de tous les sesquioxydes avec les acides.

En soumettant à la même épreuve une base comme la potasse, on reconnaît que les choses ne se passent pas comme avec le peroxyde de fer; les deux corps se combinent d'équivalents à équivalents de manière à former le nitrate de potasse qui a pour formule  $AzO^5.KO$ , et l'affinité de la potasse pour l'acide nitrique se satisfait par conséquent en une seule fois.

Voici donc une différence considérable entre la potasse et le peroxyde de fer.

La potasse peut être considérée comme une base *monoacide*, qui ne prend qu'un seul équivalent d'acide pour former un sel neutre.

Tandis que le sesquioxyde de fer est une base *triacide*, puisque pour satisfaire son affinité pour les acides il faut lui donner jusqu'à trois équivalents d'acides.

Le fait que je viens de rappeler établissait donc que les sels neutres n'étaient pas toujours formés, comme on l'avait pensé, d'un équivalent d'acide et d'un équivalent de base, puisque le sulfate neutre de potasse contient des équivalents égaux des deux éléments, tandis que le sulfate neutre de sesquioxyde de fer est constitué par un équivalent de base et trois équivalents d'acide.

En un mot les bases ont, suivant leur constitution, des capacités de saturation variables; elles peuvent être monoacides ou polyacides: *c'est ainsi que la polyatomicité de certaines bases fut nettement établie.*

#### POLYATOMICITÉ DES RADICAUX ORGANIQUES.

C'est à Gay-Lussac qu'est due la première idée des radicaux organo-métalliques et, de plus, celle de leur polyatomicité.

Comme ce fait important n'est pas signalé dans les ouvrages de chimie, je tiens à l'établir ici très nettement.

Pour expliquer les caractères singuliers des ferrocyanures métalliques et des ferricyanures, qui ne présentent ni les propriétés des cyanures ni les caractères des sels de fer, Gay-Lussac imagina la théorie suivante:

Les ferrocyanures résultent de la combinaison avec les métaux d'un radical, le



*ferrocyanogène*  $\text{FeCy}^3$ , qui peut se combiner avec deux équivalents d'hydrogène pour former l'acide ferrocyanhydrique  $\text{FeCy}^3\text{H}^2$ , et avec deux équivalents de métaux pour constituer les ferrocyanures qui ont pour formule générale



Quant aux ferricyanures qui sont représentés par  $\text{Fe}^3\text{Cy}^63\text{M}$ , ils résultent de la combinaison d'un radical  $\text{Fe}^3\text{Cy}^6$ , le *ferricyanogène*, qui se combine avec trois équivalents d'hydrogène pour former l'acide ferricyanhydrique  $\text{Fe}^3\text{Cy}^63\text{H}$ , et avec trois équivalents de différents métaux pour produire les ferricyanures représentés par la formule



Il est facile de comprendre toutes les conséquences importantes qui résultent de ce beau travail de Gay-Lussac.

L'hypothèse du ferrocyanogène et du ferricyanogène introduit d'abord en chimie cette idée si féconde et si juste des radicaux organo-métalliques, qui ont été déconvertis ensuite.

En admettant que ces deux radicaux peuvent se combiner, l'un avec deux équivalents d'hydrogène, l'autre avec trois équivalents, Gay-Lussac énonçait ainsi très nettement l'idée d'acides polyatomiques.

Enfin Gay-Lussac, disant que les deux nouveaux radicaux ont la même composition centésimale et qu'ils ne diffèrent entre eux que par leur état de condensation et leur capacité de saturation, donnait le premier exemple de cette sorte particulière d'isomérisie qui a reçu le nom de *polymérie*.

J'ai voulu faire ressortir ici toute l'importance de ce travail de Gay-Lussac et restituer à ce grand savant des idées théoriques qui lui sont dues et que d'autres se sont attribuées.

#### POLYATOMICITÉ DES ACIDES.

C'est en 1835 que parut, dans les *Annales de chimie*, le célèbre mémoire du chimiste anglais Graham, sur la polyatomicité de l'acide phosphorique.

Gay-Lussac, qui était en ce moment rédacteur des *Annales de chimie*, fut chargé de résumer le travail du chimiste anglais, et je tiens de Gay-Lussac lui-même que les idées qu'il professait depuis longtemps sur les ferrocyanures exercèrent une certaine influence sur la forme donnée à l'extrait du mémoire de Graham, qui fut inséré dans les *Annales*.

Le mémoire classique du chimiste anglais produisit dans la science une sensation considérable : on y trouvait en effet des idées absolument nouvelles ; ce beau travail peut se résumer dans les propositions suivantes :

1° On admettait, avant Graham, qu'un sel neutre contenant un protoxyde était toujours formé par la combinaison d'un équivalent d'acide et d'un équivalent de base : Graham démontra qu'il n'en était pas de même pour les phosphates, qui ne sont neutres ou du moins dans lesquels l'acide phosphorique n'est saturé que

quand un équivalent d'acide phosphorique est combiné à trois équivalents de base.

La formule des phosphates neutres est donc :

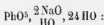


Graham admet que l'acide phosphorique est un acide *triatomique* ou *tribasique*, qui a pour formule  $\text{PhO}^5, 3\text{HO}$ , à l'état isolé, et qui prend trois équivalents de base pour former des phosphates neutres : cette première découverte permit d'abord de rectifier les formules d'un grand nombre de phosphates qui avaient été mal analysés.

2° On trouve dans le travail de Graham une seconde considération très importante et absolument nouvelle, c'est que dans les phosphates *l'eau peut jouer le rôle de base* et remplacer les bases elles-mêmes dans la composition de ces sels et dans les phénomènes de doubles décompositions qu'ils peuvent produire.

Pour établir ce point capital, Graham constata d'abord que sur les 25 équivalents d'eau contenus dans le phosphate de soude ordinaire  $\text{PhO}^5, 2\text{NaO}, 25\text{HO}$ , il y en a 24 qui se dégagent à 100°, tandis que le 25° paraît beaucoup plus fixe et ne se volatilise qu'à une température sensiblement plus élevée que celle qui détermine le départ des 24 premiers équivalents d'eau ; c'est ce 25° équivalent d'eau du phosphate de soude *qui est basique*.

Aussi le phosphate de soude doit-il être écrit de la manière suivante :



c'est donc un phosphate de soude dans lequel  $\text{PhO}^5$  est saturé à la fois par  $2\text{NaO} + \text{HO}$ .

Pour démontrer que dans le phosphate de soude le 25° équivalent d'eau est réellement basique, Graham prouva que, dans les doubles décompositions, le 25° équivalent d'eau peut être remplacé par un équivalent de base, telle que l'oxyde d'argent.

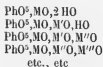
En effet, la réaction du phosphate de soude sur l'azotate d'argent est représentée par la formule suivante :



cette réaction est des plus intéressantes ; elle démontre la basicité de l'eau dans le phosphate de soude, puisque, dans la double décomposition par le nitrate d'argent, l'équivalent d'eau basique du phosphate de soude est remplacé par un équivalent d'oxyde d'argent.

3° Après avoir établi, par l'expérience précédente, la basicité de l'eau dans les phosphates, Graham put déterminer les formules générales des phosphates, dans lesquels l'acide phosphorique est saturé soit par une même base, soit par une base et de l'eau, soit par des bases différentes : c'est ainsi que, d'après les travaux de Graham, les phosphates sont représentés par les formules suivantes :

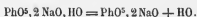




En un mot, les phosphates, lors même que l'acide est saturé par une même base, par des bases différentes et par l'eau, ont toujours pour formule générale  $\text{PhO}^5, 3\text{MO}$  : ce qui établit la nature triatomique de l'acide phosphorique.

4° Ces premières découvertes ont conduit Graham à d'autres conséquences, qui sont également du plus haut intérêt.

Il reconnut, en effet, qu'en soumettant l'acide phosphorique  $\text{PhO}^5, 3\text{HO}$  à la calcination, on lui enlève d'abord un équivalent d'eau et on le change en un nouvel acide  $\text{PhO}^5, 2\text{HO}$ , que Graham a désigné sous le nom d'*acide pyrophosphorique*; on peut également transformer le phosphate de soude en pyrophosphate, en le soumettant à la calcination :



L'acide pyrophosphorique obtenu ainsi n'est plus *triatomique* comme l'acide phosphorique, il est *diatomique*; c'est-à-dire que, pour être saturé, cet acide pyrophosphorique diatomique exige deux équivalents de bases; ces deux équivalents de bases pouvant être soit de même nature, soit de nature différente, soit même de l'eau qui remplace un équivalent de base.

Les pyrophosphates sont donc représentés par les formules suivantes :



Enfin Graham reconnut qu'en chauffant au rouge l'acide phosphorique  $\text{PhO}^5, 3\text{HO}$ , on lui fait perdre deux équivalents d'eau, on le transforme en un nouvel acide  $\text{PhO}^5, \text{HO}$ , qui diffère par ses propriétés des deux acides précédents; Graham donne à ce dernier corps le nom d'*acide métaphosphorique*; cet acide n'exige pour sa saturation qu'un équivalent de base et forme par conséquent des sels représentés par la formule



L'acide métaphosphorique est *monobasique*.

On peut obtenir des métaphosphates en calcinant au rouge les phosphates hydratés :



ou les pyrophosphates :



Partant de l'acide phosphorique anhydre  $\text{PhO}^5$  et le saturant avec des quantités variables de bases, on produit successivement les sels suivants :



l'acide phosphorique anhydre forme donc d'abord un métaphosphate, puis un pyrophosphate et en dernier lieu un phosphate ordinaire.

C'est ainsi que le principe de la polyatomicité des acides minéraux s'est introduit en chimie ; je dirai plus loin comment cette idée si féconde s'est étendue aux autres groupes de composés chimiques.

5° Les découvertes de Graham n'ont pas eu seulement pour conséquence de modifier les idées qui étaient admises jusqu'alors sur la neutralité des sels et sur la capacité de saturation des acides ; mais elles ont permis d'expliquer les premiers cas d'isomérisie observés par Berzélius et de leur donner une autre signification.

Avant la publication du travail de Graham, on attribuait à un phénomène d'isomérisie les faits suivants :

L'acide phosphorique ne précipite pas l'albumine ; mais quand on le calcine, s'il acquiert la propriété de précipiter une dissolution albumineuse, c'est, disait-on, parce que cet acide a éprouvé, sous l'influence de la chaleur, *une transformation isomérique* ; la chaleur seule pouvait donc produire la transformation isomérique.

Le même raisonnement s'appliquait à la transformation qu'éprouve le phosphate de soude lorsqu'on le calcine : on savait que le phosphate de soude ordinaire précipite le nitrate d'argent en jaune, et qu'il précipite ce réactif en blanc lorsqu'il a été calciné : on attribuait également cette modification du phosphate de soude, par la calcination, à une transformation isomérique, et l'on disait qu'un sel, sans changer de constitution, *sans rien prendre et sans rien perdre*, peut, par la seule calcination, acquérir des propriétés nouvelles ; *c'était là le fait de l'isomérisie*.

L'isomérisie est restée comme une vérité scientifique d'une grande importance, mais elle n'était pas applicable aux faits qui lui ont donné naissance ; c'est ce que Graham a fait comprendre dans son travail.

Il a prouvé en effet que si l'acide phosphorique  $\text{PhO}^5, 3\text{HO}$  se transforme par la calcination en un corps pouvant précipiter l'albumine, ce n'est pas parce qu'il éprouve une simple transformation isomérique ; c'est parce qu'il perd deux équivalents d'eau, qu'il se change en acide métaphosphorique,  $\text{PhO}^5, \text{HO}$ , acide monoatomique, tandis que le premier était triatomique ; on comprend alors que ces acides, si différents par leur atomicité, n'aient pas les mêmes propriétés.

Le second fait d'isomérisie a reçu également son explication en dehors de l'isomérisie proprement dite.

Si le phosphate de soude  $\text{PhO}^5, 2\text{NaO}, \text{HO}$  précipite en jaune le nitrate d'argent, c'est que dans ce cas l'eau basique est remplacée par un équivalent d'oxyde d'argent, et qu'il se dépose un phosphate neutre d'argent  $\text{PhO}^5, 3\text{AgO}$  qui est jaune.

Si le phosphate de soude précipite le nitrate d'argent en blanc, après sa calcination, ce n'est pas parce qu'il a éprouvé, par la calcination, une transformation isomérique, mais parce que, sous l'influence de la chaleur, le phosphate de soude  $\text{PhO}^5, 2\text{NaO}, \text{HO}$  a perdu un équivalent d'eau, qu'il s'est transformé alors en pyrophosphate de soude  $\text{PhO}^5, 2\text{NaO}$ , et que ce sel, en présence du nitrate d'argent,

produit un pyrophosphate d'argent  $\text{PhO}^5, 2\text{AgO}$ , qui est blanc, tandis que le phosphate d'argent ordinaire  $\text{PhO}^5, 3\text{AgO}$  est jaune.

C'est ce qu'exprime la formule suivante :



Ces deux réactions si intéressantes au point de vue théorique sont, du reste, confirmées par une observation bien simple : car, d'après la formule précédente, la liqueur ne retient pas d'excès d'acide ; elle est neutre, comme le prouve le papier de tournesol, tandis qu'après la réaction du phosphate de soude non calciné sur le nitrate d'argent, la liqueur rougit fortement le tournesol.



C'est ainsi qu'on peut vérifier immédiatement, par une simple expérience, les belles découvertes de Graham.

#### GÉNÉRALISATION DE LA POLYATOMICITÉ.

Les découvertes de Graham que je viens de résumer et qui s'appliquent à l'acide phosphorique, furent publiées en 1835. Rien ne pouvait faire croire à cette époque que les observations faites par Graham pussent s'étendre à d'autres acides et surtout aux acides organiques.

Le travail de Graham resta donc pendant deux années comme un fait isolé dans la science.

*En 1837, je fus assez heureux pour étendre à la chimie organique les principes découverts par Graham, en étudiant l'action de la chaleur sur l'acide tartrique et sur l'acide paratartrique.*

Si je donne ici cette appréciation de mon travail, c'est qu'elle n'est pas de moi ; elle m'a été souvent exprimée par Graham lui-même, et elle se trouve inscrite dans le *Répertoire de chimie* de Berzélius, dans lequel le célèbre chimiste suédois analysait, comme on le sait, les découvertes chimiques faites dans l'année.

J'ai établi, dans ce travail, que les deux acides tartrique et paratartrique, représentés par la formule  $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^{10}, 2\text{HO}$ , peuvent perdre, par l'action de la chaleur, d'abord un demi-équivalent d'eau, puis un équivalent, et en dernier lieu toute leur eau d'hydratation, pour se transformer en acides anhydres.

En se déshydratant ainsi, ces acides produisent, comme l'acide phosphorique, des acides intermédiaires dont l'atomicité est variable et représentée par la quantité d'eau qu'ils retiennent.

Si l'acide tartrique  $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^{10}, 2\text{HO}$  prend deux équivalents de base pour former des sels neutres, l'acide qui a pour formule  $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^{10}, \frac{1}{2}\text{HO}$ , prend un équivalent et demi de base pour former un sel neutre ; j'ai donné à cet acide le nom d'*acide tartralique*.

L'acide qui se produit ensuite, qui a pour formule  $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^{10}, \text{HO}$ , et que j'ai nommé *tartrélique*, prend un équivalent de base pour produire des sels neutres.

Et en dernier lieu l'acide tartrique anhydre que j'ai découvert,  $C^4H^4O^{10}$ , n'est plus acide et est insoluble dans l'eau.

En mettant cet acide tartrique anhydre dans l'eau, j'ai reconnu qu'en s'hydratant successivement, il reconstituait l'acide tartrélique, puis l'acide tartralique et finalement l'acide tartrique cristallisé  $C^4H^4O^{10}, 2HO$ .

Ces transformations se produisent plus rapidement, mais toujours dans le même ordre, lorsqu'on fait bouillir l'acide tartrique anhydre avec un alcali.

Il arrive donc ici, pour un acide organique, ce qui se passe pour l'acide phosphorique anhydre qui, sous l'influence de l'eau ou par l'action des alcalis, produit successivement de l'acide métaphosphorique, de l'acide pyrophosphorique et de l'acide phosphorique ordinaire.

Encouragé dans ce premier mémoire sur la polyatomicité par des maîtres illustres tels que Berzélius, Gay-Lussac, Thenard, Pelouze, qui ont bien voulu attacher de l'intérêt aux premiers résultats que j'avais obtenus, j'ai consacré une partie de ma vie scientifique à l'étude de la polyatomicité des acides organiques ou minéraux.

Cette idée de polyatomicité, je l'ai tantôt exprimée comme Graham, en admettant qu'une molécule chimique pouvait, sous différentes influences, éprouver des différences dans son atomicité et ne pas satisfaire son affinité d'un seul coup; c'est ce qui arrive pour les sesquioxides ou pour l'acide phosphorique.

Mais j'ai adopté aussi, pour exprimer les faits que j'observais, l'idée de polymérie, d'après laquelle une molécule d'acide peut s'ajouter plusieurs fois à elle-même, se doubler ou se dédoubler, et présenter alors des capacités de saturation différentes qui dépendent de ses états de condensation.

Ainsi je crois avoir prouvé que tous les acides gélatineux des végétaux dérivent d'une molécule primitive  $C^8H^8O^7$ , qui en s'ajoutant plusieurs fois à elle-même produisait les acides gélatineux des fruits, tels que la pectine, l'acide mé-tapectique, l'acide pectique, etc. Dans mes recherches sur l'acide stannique, j'ai établi qu'il existe deux états différents de l'acide métallique produit par l'étain : l'un que j'ai nommé *métastannique*, qui a pour formule  $Sn^2O^{10}, HO$ ; il forme avec les bases des métastannates qui ont pour formule  $Sn^2O^{10}, MO$ ; tandis que l'acide stannique est représenté par la formule  $SnO^2$ , et les stannates par  $SnO^2, MO$ .

Dans mon mémoire sur l'acide antimonique, j'ai admis l'existence d'un acide antimonique  $Sb^2O^5, HO$ , qui forme des antimoniates  $Sb^2O^5, MO$ ; et celle d'un acide *méta-antimonique*  $Sb^2O^5, 2HO$ , qui est bibasique et qui produit avec les bases des sels représentés par les formules :



C'est le méta-antimoniate de potasse qui précipite les sels de soude, et que j'ai indiqué par conséquent comme un réactif précieux pour caractériser les sels de soude et même pour les doser.

J'ai observé des faits semblables pour l'acide silicique; j'ai reconnu, en effet, qu'on pouvait admettre l'existence de deux acides siliciques qui diffèrent entre eux par leurs propriétés et leur atomicité; l'un est l'acide silicique ordinaire, l'autre l'acide que j'ai nommé *acide métasilicique*.

Après la publication de mon mémoire sur l'acide tartrique que je communiquai à M. Liebig, qui à ce moment se trouvait à Paris, l'illustre chimiste allemand, en retournant à Giessen, entreprit alors un travail général sur les acides organiques et fixa leur atomicité : il démontra, dans ses importantes recherches, que plusieurs acides organiques tels que les acides citrique, malique, devaient être considérés comme polyatomiques.

Sont venus ensuite les beaux mémoires de M. Wurtz, auquel on doit la découverte des *alcools diatomiques* qu'il a désignés sous le nom de *glycols*, et les travaux classiques de M. Berthelot, qui établissent que la glycérine est un véritable alcool triatomique qui, par ses réactions, peut être comparé à l'acide phosphorique  $\text{PhO}^5, 3\text{H}\text{O}$ .

Les glycols de M. Wurtz sont comparables à l'acide pyrophosphorique, qui est diatomique.

On doit aussi à M. Berthelot un grand nombre de mémoires importants dans lesquels cet éminent chimiste, étudiant plusieurs corps sucrés et développant les principes de la polyatomicité, a prouvé qu'un certain nombre de substances dont les caractères étaient incertains, doivent être rapprochés de la glycérine.

J'insisterais ici bien longuement sur les découvertes si remarquables de MM. Berthelot et Wurtz relatives à la polyatomicité, si ces travaux ne devaient pas être exposés avec toute l'étendue qu'ils méritent dans notre *Encyclopédie chimique*.

Il en est de même des découvertes de M. Hofmann, qui a introduit dans la chimie organique l'idée féconde de la polyatomicité des ammoniacs composés : ces recherches chimiques, que nous exposerons avec détail dans la partie de l'*Encyclopédie* qui traitera de la chimie organique, forment aujourd'hui une des branches les plus importantes de notre science.

En résumé, le but que je me suis proposé ici, a été d'établir que l'idée de la polyatomicité qui domine aujourd'hui notre science, est ancienne, et qu'on n'a pas toujours rendu justice, dans des écrits modernes, à ceux qui en ont établi la généralité et l'importance.

#### ATOMICITÉ DES ÉLÉMENTS.

Les travaux que je viens de résumer sur la polyatomicité des acides, des bases et des substances organiques, ont conduit à l'idée de l'atomicité des éléments.

Reproduisant ici une définition donnée par M. Wurtz, qui a publié sur l'atomicité des éléments un certain nombre de travaux remarquables auxquels nous renvoyons, « je dirai que les atomes des corps simples ne sont pas tous semblables, en ce qui concerne leur capacité de combinaisons; sous ce rapport ils ressemblent aux acides, aux bases, aux corps organiques, qui ont eux aussi des capacités de combinaisons variables.

« Il y a donc des degrés dans la capacité de combinaisons des atomes, comme il y en a dans celle des corps composés; c'est ce que l'on appelle l'*atomicité des éléments* : tel métal ne peut s'unir qu'à un atome de chlore, tandis que d'autres

métaux pourront se combiner avec 2, 3, 4 atomes de chlore; c'est ainsi qu'on a été conduit à dire que les métaux ont des atomicités différentes. »

Sans pouvoir analyser tous les mémoires importants qui ont été publiés sur l'atomicité des éléments et sans même adopter toutes les idées qui ont été émises sur cette question, je dois dire cependant que cette doctrine, qui a exercé de l'influence sur les progrès de la chimie organique, a été principalement émise et soutenue par MM. Kekulé, Otting et Wurtz.

Dans un mémoire important publié par M. Kekulé en 1858, cet habile chimiste admit que le carbone est *tétratomique*, parce que, dans les combinaisons organiques, le carbone se combine à quatre atomes d'un élément mono-atomique comme l'hydrogène, ou avec une somme d'éléments équivalente à quatre atomes d'hydrogène; c'est ce qui arrive pour le gaz des marais, pour le perchlorure de carbone ou pour les composés intermédiaires contenant à la fois du chlore et de l'hydrogène: dans l'acide carbonique, les deux équivalents d'oxygène valent quatre atomes d'hydrogène; car, dans les combinaisons chimiques, un atome d'oxygène se substitue à deux atomes d'hydrogène: donc, dans les substitutions chimiques,  $H^4 = O^2$ .

Dans l'oxyde de carbone CO, l'atome de carbone se contente de l'atome d'oxygène; cela est vrai; mais on sait que, dans ce composé, l'affinité du carbone n'est pas satisfaite et, comme on le dit aujourd'hui, le carbone n'est pas saturé d'oxygène dans l'oxyde de carbone; il l'est dans l'acide carbonique: c'est ainsi que la *notion de saturation* s'est introduite dans l'atomicité des éléments.

On doit aussi à M. Kekulé une considération importante pour la théorie de l'atomicité des éléments: c'est que, dans certains cas, l'atomicité d'un élément peut être modifiée par le fait de la combinaison d'un élément avec lui-même; une partie de l'atomicité se trouve ainsi paralysée ou dissimulée par la réunion de deux atomes d'un même corps, c'est ce qui arrive souvent pour le carbone.

D'après cette conception théorique de l'atomicité des éléments, les corps simples ont été classés suivant leur atomicité, ce qui a permis d'expliquer et de préciser un certain nombre de leurs réactions.

## CORPS MONOATOMIQUES.

Fluor,	Chlore,	Brome,	Iode,
Hydrogène,	Rubidium,	Cesium,	Potassium,
Sodium,	Lithium,	Argent,	Thallium.

## CORPS DIATOMIQUES.

Oxygène,	Baryum,	Magnésium,	Cadmium,	Mercure,
Soufre,	Strontium,	Manganèse,	Palladium,	Étain.
Sélénium,	Calcium,	Fer,	Platine,	
Tellure,	Plomb,	Zinc,	Cuivre,	

## CORPS TRIATOMIQUES.

Bore,	Phosphore,	Or,	Antimoine.
Azote,	Arsenic,	Bismuth,	

(Quelques-uns de ces corps peuvent être penta-atomiques.)



## CORPS TÉTRATOMIQUES.

Carbone, Silicium,	Zirconium, Titane,	Étain, Tantale,	Niobium.
-----------------------	-----------------------	--------------------	----------

## CORPS HEXATOMIQUES.

Aluminium, Urane,	Fer, Chrome,	Manganèse, Nickel,	Cobalt.
----------------------	-----------------	-----------------------	---------

Les partisans de la théorie de l'atomicité des éléments admettent que l'atomicité d'un corps simple peut varier, et que le carbone, par exemple, peut être diatomique dans l'oxyde de carbone et tétratomique dans l'acide carbonique.

Pour apprécier l'atomicité d'un élément, on l'engage dans une combinaison avec un autre élément reconnu monoatomique, tel que l'hydrogène ou le chlore : l'atomicité de cet élément, dans un composé donné, est exprimée alors par la somme des éléments monoatomiques qui sont combinés à lui.

C'est en général l'hydrogène, élément monoatomique, qui est pris comme unité d'équivalence ou d'atomicité, c'est-à-dire comme mesure des rapports suivant lesquels les corps peuvent se substituer les uns aux autres.

Un élément est dit mono, bi, triatomique, etc., selon qu'il peut remplacer un, deux ou trois atomes d'hydrogène, ou qu'il peut se combiner à un, deux, trois atomes d'hydrogène ou à tout autre élément monoatomique.

Il résulte donc des formules atomiques  $\text{CH}_4$ ,  $\text{OH}^2$ ,  $\text{Az H}^3$ ,  $\text{Cl H}^4$  que le chlore est monoatomique, l'oxygène diatomique, l'azote triatomique, le carbone tétratomique.

L'hydrogène se prête facilement à la détermination de l'atomicité des éléments, parce qu'il peut être remplacé, par substitution, par les corps les plus divers.

Prenant un acide et le mettant en rapport avec les différents oxydes métalliques, suivant qu'un atome des métaux contenus dans l'oxyde remplacera un, deux ou trois atomes d'hydrogène dans l'hydrate de l'oxyde, le métal sera monoatomique, diatomique ou triatomique.

Le bismuth est triatomique; on le représente par l'indice  $\text{Bi}^3$  : cette notation, qui est généralement adoptée, est due à M. Odling, qui a publié de si importantes recherches sur l'atomicité des éléments.

Comme les mêmes éléments peuvent se combiner en plusieurs rapports atomiques, deux oxydes d'un même métal ou d'un même métalloïde peuvent contenir le même corps simple sous deux atomicités différentes.

C'est ainsi que, dans le protoxyde de fer  $\text{FeO}$ , et dans le peroxyde du même métal  $\text{Fe}^2\text{O}^3$ , les partisans de la théorie de l'atomicité des éléments admettent le *ferrum* et le *ferricum*.

On peut faire et on a fait à la théorie de l'atomicité des éléments bien des objections, en lui reprochant surtout son côté conjectural; mais il serait bien injuste de ne pas reconnaître que cette théorie permet d'expliquer un grand nombre de faits obscurs et qu'elle a été la cause de découvertes très importantes; elle a rendu compte de certains phénomènes inexpliqués, elle a permis d'en prévoir d'autres.

Une théorie ne doit donc pas être repoussée lorsqu'on lui doit un résultat scientifique aussi important; lors même qu'on ne l'admet pas d'une manière absolue, il n'est pas permis aujourd'hui de la passer sous silence et de ne pas la développer dans les cours, mais en faisant bien ressortir tout ce que cette vue théorique présente encore d'incertain.

Cette nouvelle théorie nous apprend pourquoi des réactions chimiques s'arrêtent à un certain point et pourquoi d'autres continuent et se complètent. C'est elle qui nous montre dans quel cas les combinaisons seront stables: ce fait se réalise lorsque les capacités de saturation seront satisfaites, c'est-à-dire lorsqu'on est arrivé à la *saturation des éléments*.

C'est cette idée féconde de saturation des éléments dans leurs combinaisons, qui a permis à M. Cahours, dans un de ses plus importants mémoires, de prévoir les propriétés que présenteront les radicaux organo-métalliques.

## ISOMÉRIE — POLYMÉRIE — MÉTAMÉRIE — ALLOTROPIE — POLYMORPHISME

La découverte de l'isomérie est, sans aucun doute, une des plus grandes de la chimie; elle aurait peut-être encouragé les alchimistes dans leurs recherches de transmutation, si elle avait été connue à cette époque de la science.

Cette découverte établit que, suivant les circonstances dans lesquelles les corps sont placés et les influences qu'ils reçoivent, les propriétés de ces corps peuvent souvent se modifier profondément et à tel point qu'il est quelquefois difficile de les reconnaître.

Je ne vais pas jusqu'à dire que la découverte de l'isomérie établira un jour l'unité de la matière, et servira à [démontrer que les corps appelés simples ne sont que des modifications isomériques et permanentes d'un même principe; je ne connais aucun fait qui nous permette de revenir à l'hypothèse des alchimistes et de croire à la transmutation; mais j'affirme que si nous ne possédions pas ce caractère invariable qui est le *caractère chimique* et qui lui seul permet de spécifier les corps simples et composés, l'isomérie pourrait quelquefois faire croire à la transmutation.

*Les corps isomères sont ceux qui étant formés des mêmes éléments, unis dans les mêmes proportions, jouissent de propriétés différentes.*

La différence dans les propriétés de corps isomériques peut porter sur les caractères physiques ou les caractères chimiques.

La définition de l'isomérie s'applique aux corps simples comme aux corps composés; seulement l'isomérie dans les corps simples porte souvent le nom d'*allotropie*.

L'isomérie fut pendant longtemps inconnue des chimistes; sa découverte produisit dans notre science une véritable révolution.

On pensait autrefois que l'identité de composition impliquait l'identité dans les propriétés; mais on peut dire que l'idée d'isomérie s'est introduite dans la science le jour où Lavoisier démontra que deux corps qui diffèrent entre eux

par un si grand nombre de propriétés, tels que le charbon et le diamant, sont identiques quant à leur constitution : c'était déjà là un exemple d'allotropie dans un corps simple.

L'identité de composition chimique du spath d'Islande qui cristallise en rhomboïdes obliques du troisième système cristallin, et de l'arragonite qui cristallise en prismes droits rhomboïdaux du quatrième système, était aussi un fait remarquable d'isométrie, à une époque où l'on pensait que les corps n'avaient pas la même composition lorsqu'ils cristallisaient dans des systèmes différents.

M. Chevreul constatant l'identité de composition de l'albumine liquide et de l'albumine coagulée, observait également un fait d'isométrie.

Il en était de même des faits consignés par Gay-Lussac et Thenard dans leurs belles recherches physico-chimiques ; ils démontrent, en effet, que les corps les plus différents par leurs propriétés, tels que le sucre, l'amidon et l'acide acétique, ont cependant la même composition élémentaire.

Ce ne fut qu'en 1831 que Berzélius, interprétant les modifications que l'acide phosphorique et les phosphates éprouvent par l'action de la chaleur, proposa le nom d'*isométrie* pour exprimer d'abord les phénomènes que je viens de rappeler, et ensuite l'identité de composition du gaz oléfiant et du gaz de l'huile que Faraday avait découvert en 1825.

Berzélius s'appuyait aussi sur l'isométrie des deux acides métalliques formés par l'étain : j'ai démontré que ces deux modifications de l'acide stannique sont entièrement comparables à celles de l'acide phosphorique, et qu'elles ne rentrent pas dans les phénomènes d'isométrie proprement dite.

L'isométrie est donc un fait réel de première importance ; mais l'expression n'est plus applicable aux phénomènes qui l'ont fait naître.

Avant d'aller plus loin, je dois rappeler que l'isométrie exprime l'identité de composition avec des changements soit dans les caractères chimiques soit dans les propriétés physiques, telles que la forme cristalline.

Il peut donc se présenter une isométrie chimique et une isométrie physique : la première est plus importante et plus profonde que la seconde, qui n'est ordinairement que passagère.

On crut devoir donner un nom spécial à ce genre de modification isométrique qui affecte la forme cristalline, comme cela arrive pour le carbonate de chaux, qui forme le spath d'Irlande et l'arragonite.

On donna les noms de corps *dimorphes* et *polymorphes* à ceux qui, en conservant la même composition, peuvent cristalliser, suivant les circonstances, dans deux ou dans plusieurs systèmes cristallins différents ; le carbonate de chaux et le soufre sont des corps dimorphes.

L'attention des savants étant ainsi appelée sur une modification qui avait un nom spécial, les travaux sur l'isométrie devinrent nombreux et s'étendirent aux corps simples, aux corps composés et aux substances organiques.

Le phénomène de l'isométrie a pris même une telle généralité, qu'on peut dire qu'il est rare qu'un corps simple ou un corps composé ne présente pas des exemples d'isométrie, si son étude a été bien faite.

## ISOMÉRIE OU ALLOTROPIE DES CORPS SIMPLES.

Au point de vue de l'unité de la matière, l'isomérisie des corps simples a excité particulièrement l'attention des chimistes.

A la suite des premiers travaux de Lavoisier sur l'isomérisie du diamant et du charbon, puis celle du graphite et du charbon, viennent se placer les belles observations de M. H. Sainte-Claire Deville, de ses collaborateurs et de ses élèves, sur les états isomériques que présentent le bore et le silicium, qui rappellent celles du carbone et qui confirment les analogies que présentent le silicium et le bore avec le carbone : lorsque nous traiterons de l'histoire de ces corps simples, nous ne manquerons pas d'insister sur ces faits importants.

Mais de tous les états isomériques des corps simples, ceux qui concernent le soufre, le phosphore et l'oxygène sont certainement les plus intéressants.

On peut les produire à volonté et apprécier nettement les circonstances dans lesquelles ils se forment et se détruisent.

Les modifications isomériques du soufre sont les plus nombreuses, elles affectent particulièrement ses propriétés physiques.

On a constaté que le soufre est un corps *dimorphe* et que, suivant les circonstances qui déterminent sa cristallisation, il peut cristalliser d'abord en octaèdres appartenant au système du prisme droit à base rectangulaire ; on trouve cette forme dans les cristaux de soufre naturel ou dans ceux que l'on obtient par l'évaporation du sulfure de carbone, qui contient du soufre en dissolution.

La seconde forme du soufre que l'on obtient par fusion du soufre et par son refroidissement lent, est représentée par des aiguilles qui dérivent du prisme oblique à base carrée ; ces deux formes correspondent à deux densités différentes : le soufre octaédrique a pour densité 2,03, tandis que celle du soufre prismatique est 1,97.

La première forme est plus stable que la seconde, qui se modifie et revient à la première forme cristalline, sous différentes influences et même par le seul contact du sulfure de carbone.

La chaleur fait éprouver au soufre d'autres transformations allotropiques : lorsqu'on le chauffe, il produit d'abord un liquide jaune qui est assez fluide et qui par le refroidissement redevient immédiatement solide ; si on le chauffe à 230 degrés, il devient brun et visqueux, et si, à cet état, on le trempe en le jetant dans de l'eau froide, il reste pendant longtemps brun, transparent et élastique comme du caoutchouc.

On doit à Ch. Sainte-Claire Deville de très belles observations sur les états isomériques du soufre ; elles ont précédé toutes les autres : c'est lui qui a constaté que lorsqu'on chauffe le soufre vers 170 degrés, il éprouve une modification isomérique très profonde et se transforme en soufre amorphe insoluble dans le sulfure de carbone.

Ces changements allotropiques du soufre ne sont pas les seuls que ce métalloïde peut produire ; on connaît du soufre brun, noir, etc.

La transformation isomérique du phosphore est des plus remarquables par sa netteté, et a donné lieu à une industrie nouvelle; elle a été étudiée d'une manière complète par Schrötter, dans des mémoires importants qui n'ont peut-être pas eu la réputation qu'ils méritaient.

Schrötter a reconnu qu'il suffit de chauffer du phosphore à 240 degrés pour le transformer en *phosphore rouge*, produisant ainsi le *phosphore amorphe*, qui diffère du premier phosphore par un grand nombre de caractères physiques et chimiques.

Ces différences sont de telle nature, que si elles avaient été connues des alchimistes, ils n'auraient pas hésité à considérer cette transformation comme une véritable transmutation; pour constater l'identité des deux corps il faut avoir recours au caractère chimique fondamental, et démontrer que les deux états isomériques du phosphore donnent, en s'oxydant, le même acide phosphorique.

Le phosphore, en se modifiant isomériquement, est devenu rouge et cristallin; il n'est plus odorant, il est à peine oxydable; aussi, dans la production de certaines allumettes, peut-il être exposé à l'air sans s'altérer: il ne luit plus dans l'obscurité, il n'est plus soluble dans le sulfure de carbone, sa densité est de 1,96 tandis que celle du phosphore ordinaire est de 1,83, à 260 degrés il revient au premier état de phosphore ordinaire.

Les affinités du phosphore rouge pour les autres corps sont beaucoup moins fortes que celles du phosphore ordinaire.

#### OXYGÈNE ALLOTROPIQUE.

Les faits qui concernent l'histoire de l'oxygène présentent une importance considérable dans l'histoire de la chimie; aussi la découverte d'un état isomérique de l'oxygène a-t-elle produit, dans la science, une sensation véritable.

Cet état allotropique ou isomérique de l'oxygène n'a été constaté que dans ces dernières années et après de nombreuses recherches; on s'était d'abord absolument mépris sur la modification que l'oxygène éprouve sous certaines influences; on l'avait attribuée à une combinaison de l'oxygène avec un autre corps, ou peut-être à une transmutation: car on lui avait donné le nom impropre d'*ozone*, que certains chimistes lui conservent encore aujourd'hui par la force de l'habitude.

Le corps dont je vais parler avait été entrevu par Van Marum en 1786, qui l'avait obtenu en faisant passer, dans l'air, des décharges d'une forte machine électrique.

En 1840, Schœnbein, dans une série de belles expériences, obtint ce qu'il a appelé l'*ozone* en décomposant l'eau par une forte pile: l'*ozone* se rendait au pôle positif; il prépara également l'*ozone* en faisant passer de l'air sur du phosphore; il put étudier alors les principales propriétés de l'*ozone* et démontrer que le caractère principal de ce corps singulier est de produire des phénomènes d'oxydation beaucoup plus facilement que l'oxygène; en effet, il oxyde à froid les principaux métaux, même le mercure et l'argent, il brûle les corps organiques; le caoutchouc lui-même ne résiste pas à son action.

M. Houzeau, auquel on doit des mémoires très intéressants sur l'ozone, obtint de l'ozone en décomposant le bioxyde de baryum par l'acide sulfurique.

Pendant longtemps la nature réelle de l'ozone fut inconnue : on le considérait tantôt comme un oxyde nouveau de l'azote, tantôt comme une eau suroxygénée, contenant plus d'oxygène que l'eau oxygénée de Thenard.

Toutes ces hypothèses étaient fausses, comme nous l'avons démontré dans un mémoire que j'ai publié en collaboration avec M. Edmond Becquerel, en 1851.

Nos expériences nombreuses seront décrites dans l'*Encyclopédie* ; je me contenterai de dire ici qu'elles se résument dans les faits suivants, qui prouvent que l'ozone est réellement de l'oxygène *allotropique* que nous avons nommé *oxygène électrisé*.

Pour démontrer que l'ozone ne contenait ni azote ni hydrogène, nous avons préparé de l'oxygène par les principales méthodes connues, par l'oxyde de manganèse, par l'oxyde de mercure, par l'oxyde d'argent, par le chlorate de potasse, et nous avons mis cet oxygène en présence d'un corps pouvant absorber l'ozone ; les absorbants que nous avons employés étaient l'argent humide ou l'iodure de potassium. Opérant ainsi sur un volume déterminé de gaz, nous l'avons soumis à l'action des décharges électriques en présence de l'argent et nous avons reconnu *que tout le gaz était absorbé par l'argent* ; opérant dans des tubes fermés, nous avons pu faire le vide complet dans l'intérieur du tube : dans cette réaction il ne s'était formé que de l'oxyde d'argent.

Cette expérience a paru décisive à tous les chimistes qui, après la publication de notre travail, ont admis avec nous que le prétendu ozone n'était que de l'oxygène isomérique ou allotropique, et que la modification de l'oxygène s'était produite par l'action de l'électricité, comme celle d'autres métalloïdes se fait sous l'influence de la chaleur.

M. de Marignac et M. de Larive sont arrivés de leur côté aux mêmes résultats que nous.

Les travaux sur l'oxygène allotropique ont été continués ensuite par MM. Andrews, Houzeau, Soret, etc.

On a reconnu que l'oxygène allotropique augmente de volume lorsque la transformation isomérique se détruit, et que le gaz modifié revient à l'état d'oxygène ordinaire ; l'oxygène, au contraire, se contracte lorsqu'il éprouve la modification somérique.

D'après les observations très intéressantes de M. Soret, l'oxygène isomérique serait donc un gaz condensé et résultant en quelque sorte de la combinaison de l'oxygène avec lui-même.

On sait que cette idée de condensation d'un élément est admise aujourd'hui dans la science et qu'elle rend compte d'un certain nombre de faits qui appartiennent à la chimie organique.

#### AUTRES TRANSFORMATIONS ISOMÉRIQUES.

Les modifications isomériques sont fréquentes dans les métalloïdes, elles paraissent très rares pour les métaux. Cependant le chrome métallique jouit

de propriétés différentes et est plus ou moins oxydable suivant son mode de préparation.

Dans mes recherches sur l'osmium, j'ai constaté le même fait; l'osmium précipité est très altérable et s'oxyde souvent à la température ordinaire, tandis que l'osmium calciné est presque inaltérable à l'air.

M. Schützemberger a obtenu également le cuivre sous un état allotropique particulier.

Si les cas d'isomérisie ou d'allotropie dans les métaux sont rares, il n'en est pas de même pour leurs combinaisons avec d'autres corps.

Je connais peu d'oxydes et de sulfures qui n'affectent pas plusieurs états isomériques, lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur.

C'est ce genre de modifications que M. Chevreul a exprimé sous le nom de *cuisson* : il appelle *oxydes cuits*, les oxydes modifiés isomériquement par la chaleur, et qui, après cette transformation, perdent en partie leur solubilité dans les acides.

Une foule d'applications chimiques, analytiques et industrielles sont fondées sur cette modification isomérique produite par la chaleur sur les différents corps.

J'ai obtenu, dans mes travaux sur les oxydes métalliques et sur les hydrates, un grand nombre de modifications isomériques; je les ai presque toujours produites en dégageant, avec lenteur, les oxydes de leurs combinaisons salines, ou en déshydratant par exemple les oxydes d'étain, de plomb, et plusieurs sulfures métalliques précipités à l'état d'hydrates, tels que les sulfures de mercure, de cuivre, de plomb, etc.

On obtient également des oxydes, sous des modifications isomériques, en ayant recours à la méthode dialytique, dans laquelle une membrane opère lentement la séparation d'un oxyde et d'un acide. C'est ainsi que, par cette influence dialytique, on peut séparer lentement l'oxyde de fer, la silice, l'alumine, l'oxyde de chrome, de leurs combinaisons et obtenir ces corps sous des modifications isomériques bien remarquables : car ils sont solubles dans l'eau.

C'est en s'appuyant sur ces observations qu'on peut expliquer la solubilité momentanée de certains corps minéraux qui sont insolubles, mais qui à une certaine époque ont dû être solubles car ils ont produit des incrustations minérales et ils ont remplacé complètement les membranes organiques dont ils ont conservé la forme.

De Sénarmont a pu obtenir un grand nombre de modifications isomériques des substances minérales, en préparant ces corps par précipitation, mais en faisant intervenir en même temps la chaleur et la pression; il est arrivé ainsi à reproduire presque tous les minéraux à l'état cristallisé.

#### POLYMÉRIE — MÉTAMÉRIE

La *polymérie* est une isomérisie dans laquelle on constate souvent que les molécules des corps simples ou des corps composés s'ajoutent les unes aux autres; les molécules des corps, dans la polymérie, se doublent ou se dédoublent; on obtient

ainsi des corps qui ont la même composition, mais qui se trouvent dans des états différents de condensation.

L'ozone n'est probablement que de l'oxygène ordinaire condensé. Les modifications isomériques des acides stannique, antimonique et silicique, que j'ai étudiées, sont également expliquées par la polymérie.

En chimie organique les cas de polymérie sont très fréquents; j'ai déjà cité les acides gélatineux des végétaux, qui dérivent tous d'une molécule  $C^8H^{20}O^7$ .

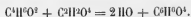
Les carbures d'hydrogène, les essences, les alcools et leurs dérivés présentent également des exemples nombreux de polymérie.

L'application de la polymérie à l'étude des substances organiques est aujourd'hui un des points les plus importants de la chimie.

La *métamérie* est un cas particulier d'isomérisie que l'on rencontre fréquemment dans l'étude des corps organiques. La métamérie se constate lorsque deux corps résultent de la combinaison de deux générateurs différents et de composition différente, mais qui, *par une sorte de hasard*, arrivent à présenter la même composition, souvent aussi le même équivalent, quoique leur constitution soit absolument différente, comme le démontrent l'analyse et la synthèse.

La chimie organique offre des exemples nombreux de cas de métamérie, je n'en citerai ici qu'un exemple.

L'éther éthylformique  $C^2H^4O^4$  se produit dans la réaction de l'acide formique sur l'alcool



L'éther méthylacétique  $C^3H^6O^4$  prend naissance lorsque l'acide acétique agit sur l'esprit de bois



Ainsi ces deux réactions produisent deux corps qui ont exactement la même formule et que, par la composition élémentaire, on ne pourrait distinguer l'un de l'autre.

Mais lorsqu'on étudie leur formation et leur mode de décomposition, l'erreur n'est plus possible; car les corps qui les produisent ne sont pas les mêmes, et par leur décomposition sous l'influence des alcalis, l'un engendre de l'alcool et de l'acide formique, tandis que l'autre donne, sous la même influence de décomposition, de l'esprit de bois et de l'acide acétique.

Les corps *métamères*, bien différents des corps *isomères* proprement dits, sont donc ceux qui, ayant la même composition élémentaire, n'ont pas *le même groupement moléculaire*, comme l'indique l'ensemble de leurs réactions.

#### CERTAINS CAS D'ISOMÉRIE SONT-ILS PERMANENTS ET RÉSISTENT-ILS A LA COMBINAISON?

Je ne crois pas qu'on puisse, dans l'état actuel de la science, proposer une plus belle question à l'attention des chimistes; elle se rattache évidemment à cet autre problème qui a pour but de rechercher si les oxydes différents d'un



même métal ne contiennent pas le même corps sous deux états isomériques différents; si dans le protoxyde de fer  $\text{FeO}$  et dans le sesquioxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  il n'existerait pas un *ferricum* et un *ferrosium*.

Il faut reconnaître qu'un état isomérique d'un corps simple qui résisterait à la combinaison, serait presque une transmutation de ce corps simple.

Des efforts considérables ont déjà été faits pour résoudre la question importante que je viens de poser; mais les résultats obtenus ne sont pas encore complètement démonstratifs. Nous analyserons plus tard les travaux publiés sur cette question par MM. Berthelot, Cloez, Lemoine, etc.

M. Houzeau a démontré que l'on obtient de l'oxygène allotropique en traitant du bioxyde de baryum par l'acide sulfurique; cette modification isomérique de l'oxygène se trouve-t-elle toute formée dans certaines espèces de bioxyde de baryum? On peut se demander également si, dans les différentes combinaisons du phosphore avec les autres corps, il n'existerait pas, comme semblent le prouver les beaux travaux de M. Lemoine, des composés qui correspondent aux états isomériques que ce corps peut former? Des affirmations contradictoires que nous résumerons dans l'*Encyclopédie*, ont été avancés sur ce point.

Les expériences si intéressantes de M. Brodie sur le graphite, démontrent que cet état allotropique du carbone, soumis à l'action de l'acide nitrique, donne un acide graphitique  $\text{C}^{22}\text{H}^4\text{O}^{10}$  que les autres isomères du carbure ne produisent pas.

Voici donc un exemple d'un état isomérique permanent, résistant à la combinaison, et formant des composés que les autres isomères ne forment jamais.

Il serait bien intéressant d'appliquer ces belles observations à d'autres corps.

#### QUELLE EST LA CAUSE DE L'ISOMÉRIE DES CORPS SIMPLES?

L'isométrie, dans les corps composés, peut jusqu'à un certain point se comprendre en admettant que les causes qui produisent l'isométrie déterminent, dans les corps composés, des groupements différents de molécules; mais cette explication ne peut pas s'appliquer à l'isométrie des corps simples.

Les états isomériques d'un corps simple résultent-ils de la combinaison des molécules avec elles-mêmes? Ces états peuvent-ils être considérés comme résultant de la même substance qui se trouverait dans des états différents de condensation?

La chaleur ne prendrait-elle pas aussi une part considérable dans la production isomérique des corps simples?

Ces hypothèses ne paraissent pas éloignées de la vérité et semblent confirmées par des expériences positives.

Ainsi MM. Andrews et Soret ont démontré que l'oxygène allotropique est plus dense que l'oxygène ordinaire, et qu'en transformant, par la chaleur, l'oxygène allotropique en oxygène ordinaire, le gaz augmente de volume; donc, dans ce cas, l'isométrie de l'oxygène paraît produite par un phénomène de condensation de molécule.

D'autres observations tendent aussi à prouver qu'il existe une certaine rela-

tion entre les états isomériques d'un corps et les quantités de chaleur dégagées ou absorbées dans les phénomènes qui produisent les états isomériques.

La transformation du soufre prismatique en soufre octaédrique dégage de la chaleur, comme Mitscherlich l'a constaté.

Il en est de même dans la transformation du carbonate de chaux rhomboïdal (l'arragonite) en carbonate rhomboédrique (le spath d'Islande).

Au moment de la transformation isomérique des oxydes *par la cuisson*, la chaleur dégagée est souvent assez forte pour porter ces oxydes à l'incandescence.

Les beaux travaux thermochimiques de Favre et Silbermann établissent également cette relation, qui paraît évidente, entre les phénomènes calorifiques et les transformations isomériques.

Ces savants faisant usage du calorimètre qui est de leur invention, ont eu l'idée heureuse de déterminer les quantités de chaleur dégagées par la combustion des mêmes corps simples pris sous leurs différents états isomériques ; leurs expériences ont porté principalement sur les états isomériques du soufre, du phosphore et du carbone.

Ils ont reconnu que les corps simples considérés sous leurs différents états isomériques, dégagent des quantités de chaleur très différentes.

*Il sont donc arrivés à cette conclusion capitale, c'est que les états isomériques d'un même corps simple possèdent des chaleurs de combustion différentes.*

Cette observation résume ce que l'on peut dire, quant à présent, de plus net sur la cause probable de l'isométrie.

On a cru pendant longtemps que pour faire l'étude complète d'un corps il suffisait d'apprécier sa nature, ses propriétés et la proportion des éléments pondérables qu'il contient.

Il est un autre élément dont il faut tenir compte aujourd'hui et qui nous donnera peut-être la clef de tous les phénomènes chimiques encore obscurs qu'il nous reste à examiner, tels que l'isométrie.

*Ce point essentiel à déterminer, c'est la chaleur constitutive des corps, c'est la quantité de chaleur qu'ils dégagent ou qu'ils absorbent dans leurs réactions chimiques.*

C'est ce que Lavoisier avait prévu, lorsque dans ses travaux il attribuait une grande importance à l'appréciation des phénomènes calorifiques.

Cette considération frappera nos lecteurs de l'*Encyclopédie*, et leur fera attacher un grand prix au travail sur la thermochimie que M. Berthelot veut bien insérer en tête de notre publication, et qui résume toutes les découvertes que ce savant éminent a faites sur cette partie, aujourd'hui si importante, de notre science.

#### AFFINITÉ CHIMIQUE.

On admet généralement qu'il existe une différence bien marquée entre la force qui s'oppose à la pulvérisation du sulfure de zinc, que l'on appelle la *cohésion*, et celle qui tient unie, dans ce sulfure, la molécule du zinc à celle du soufre, et qui a reçu le nom d'*affinité chimique*.

Les chimistes ont donné un nom à cette dernière force et raisonnent sur elle sans la connaître réellement.

Ils admettent que cette force d'affinité réunit deux corps avec d'autant plus d'énergie que ces deux corps sont plus dissemblables.

Ils apprécient le degré d'énergie qui réunit deux corps dissemblables par l'intensité des phénomènes calorifiques lumineux, électriques, qui se manifestent au moment de la combinaison de ces corps, et aussi par la difficulté qu'on éprouve à détruire la combinaison quand elle est produite.

L'affinité ne s'exerce en général qu'au contact apparent des corps. Aussi voyons-nous bien rarement deux corps solides, dont les molécules se touchent difficilement, agir l'un sur l'autre.

Comme le contact est au contraire facile entre deux liquides, nous facilitons les combinaisons en rendant les corps liquides, soit par l'action de la chaleur, soit par celle de la dissolution.

Ce fait n'avait pas échappé aux anciens, qui disaient : *Corpora non agunt nisi soluta*. Nous citerons cependant des corps solides, tels que la chaux et le chlorhydrate d'ammoniaque, qui agissent chimiquement l'un sur l'autre lors même qu'ils sont solides.

L'affinité chimique n'est pas une force constante; elle peut être modifiée dans un grand nombre de circonstances.

L'étude des causes qui modifient l'affinité des corps les uns pour les autres, sera toujours un des points les plus élevés et les plus importants de la chimie. Nos maîtres les développaient dans leurs ouvrages et dans leurs cours; il serait regrettable qu'elle fût négligée aujourd'hui.

L'affinité est modifiée principalement par la chaleur, la lumière, l'électricité, la compression, l'état naissant, l'influence des masses, et par les circonstances physiques et thermochimiques qui sont étudiées actuellement avec tant de succès.

De toutes les circonstances qui peuvent modifier l'affinité, les plus importantes sont celles qui ont été étudiées par Berthollet et qui portent le nom de *lois de Berthollet*.

Les travaux de Berthollet sur les doubles décompositions, qu'il a consignés dans son ouvrage intitulé *Essai de statique chimique* publié en 1803, font époque dans l'histoire de la chimie.

Pour bien comprendre l'importance de la révolution qui s'est produite dans les études chimiques à la suite des découvertes de Berthollet, il faut se reporter en arrière et examiner les idées sur l'affinité qui étaient admises avant Berthollet.

Boerhaave, en publiant, en 1733, sous le nom d'*Elementa chemiæ*, le cours qu'il faisait à Leyde, paraît être le premier savant qui ait énoncé des idées exactes sur l'affinité chimique : il a dit que cette affinité est d'autant plus grande que les deux corps qui se combinent sont plus dissemblables. Avant Boerhaave on pensait le contraire.

Les principes de Boerhaave ont donné naissance à ces *tables d'affinités* publiées d'abord par Geoffroy et admises par tous les chimistes de cette époque et même par Bergmann.

*Dans ces tables, les affinités sont considérées comme constantes*; les acides y sont rangés d'après leur affinité pour les bases et réciproquement : comme le principe de classification était mauvais, on croyait prévoir toutes les réactions et on arrivait à des affirmations que l'expérience contredisait constamment.

C'est Berthollet qui a eu le grand mérite de faire disparaître de la science cette idée fausse *de la constance des affinités*.

Berthollet a pris en quelque sorte le contre-pied des idées de Bergmann et a démontré, par de nombreux exemples, que les tables d'affinités ne donnent que des indications trompeuses et que les affinités, au lieu d'être constantes, sont éminemment variables et qu'elles sont relatives.

Si l'on veut prévoir les décompositions chimiques, il faut tenir compte *de certaines indications physiques*, dont l'influence avait été méconnue avant Berthollet, et qui exercent la plus grande action sur les doubles décompositions.

Un des grands mérites de Berthollet est d'avoir déterminé les conditions principales du mouvement des molécules salines.

D'après Berthollet, les circonstances qui exercent le plus d'influence sur les décompositions des sels sont :

La différence de solubilité ;

La différence de volatilité ;

La différence dans le point de fusion.

Le principe fondamental de la doctrine de Berthollet peut s'exprimer de la manière suivante :

*L'affinité mutuelle des corps les uns pour les autres est modifiée par certaines forces physiques telles que la cohésion, l'élasticité, ou bien par les masses mises en présence.*

Que l'on fasse agir de l'acide nitrique sur du sulfate de potasse ou de l'acide sulfurique sur du nitrate de potasse, on croirait qu'il ne se produit aucune réaction chimique, parce que rien ne se manifeste ; mais suivant Berthollet il existe dans les deux cas précédents quatre corps, qui sont :

L'acide nitrique, l'acide sulfurique, le nitrate de potasse et le sulfate de potasse.

En un mot, les acides se partagent la base proportionnellement à leur masse et proportionnellement à leur énergie.

Dans ce cas il y a donc *partage et pêle-mêle*, comme on l'a dit d'après Berthollet.

Mais cet échange est incomplet et la décomposition s'arrête à un certain point.

S'il intervient une force physique qui trouble l'équilibre, telle que l'insolubilité d'un des composés, alors la décomposition peut devenir complète.

Si c'est une autre force physique qui se manifeste, telle que l'élasticité, c'est-à-dire la volatilité d'un composé, la décomposition peut se continuer aussi et se compléter.

En chauffant un mélange d'acide sulfurique et de nitre on finit par chasser du nitre tout l'acide nitrique, parce que la force d'élasticité intervient ; l'acide sulfurique, qui est moins volatil que l'acide nitrique, le chasse entièrement de sa combinaison avec la potasse.

C'est par la même raison que la potasse, qui est fixe, déplace complètement l'ammoniaque d'un sel ammoniacal.

Berthollet étend son explication, même au cas de double décomposition, dans laquelle un sel insoluble se précipite : ainsi, lorsqu'on mêle du nitrate de baryte avec du sulfate de soude, Berthollet admet également que la décomposition ne se produit pas instantanément, mais qu'il y a un moment de *pêle-mêle* et d'équilibre pendant lequel il existe dans la liqueur quatre sels qui sont :

Le nitrate de baryte, le nitrate de soude, le sulfate de soude et le sulfate de baryte; mais la force de cohésion ou d'insolubilité se manifestant bientôt, la décomposition finit par être complète.

Les lois de Berthollet étant connues de tous les chimistes, je ne poursuivrai pas plus loin leur exposé; je rappelle seulement ici qu'elles trouvent leur application, comme nous le démontrerons dans notre *Encyclopédie*, dans les réactions des acides et des bases sur les sels, ainsi que dans tous les phénomènes des doubles décompositions salines.

On voit intervenir à tout moment, dans les réactions chimiques, l'influence de l'insolubilité, et celle de la différence de la solubilité, de volatilité et de fusibilité.

Il en est de même des réactions qui sont dues aux différences dans les masses réagissantes.

Ainsi, lorsque deux acides, de même énergie chimique, se trouvent en présence d'une même base, celui qui est en plus grande quantité chasse l'autre de la combinaison saline.

C'est ce qui arrive lorsqu'un excès d'acide carbonique agit sur les sulfures alcalins et les décompose entièrement; tandis qu'un excès d'acide sulfhydrique peut opérer la décomposition complète des carbonates alcalins.

L'industrie chimique a tiré un grand parti de ces influences de masses dans les décompositions salines.

#### PHÉNOMÈNES DE DÉCOMPOSITION DES SELS DUS À L'AFFINITÉ.

J'ai fait ressortir toute l'importance des découvertes de Berthollet, qui nous apprennent à tenir compte des circonstances physiques dans les décompositions salines, et qui démontrent que les affinités ne sont pas constantes.

Mais les observations de Berthollet ne doivent pas faire repousser, d'une manière absolue, le rôle de l'affinité chimique dans les phénomènes de décomposition des sels.

En un mot, toutes les décompositions salines peuvent-elles être expliquées et prévues, en tenant compte seulement des propriétés physiques des corps mis en présence ou de ceux qui peuvent se produire? Je ne le pense pas, et je vais faire ressortir quelques réactions qui paraissent dépendre de ce que l'on a nommé l'affinité.

Je rappellerai d'abord les observations de Richter relatives à la précipitation des métaux les uns par les autres : on sait que les métaux qui sont les plus oxydables précipitent ceux qui le sont moins; le fer précipite le cadmium, le cadmium pré-

écipite le cuivre, le cuivre précipite le mercure, le mercure précipite l'argent : ces déplacements se faisant d'après l'ordre des affinités des métaux pour l'oxygène, il est difficile, dans ces décompositions où l'on ne peut pas faire intervenir les lois de Berthollet, puisque c'est un métal insoluble qui en déplace un autre insoluble, de ne pas avoir recours à l'influence de l'affinité.

Il en est de même pour la décomposition d'un bromure par le chlore, puisque dans cette réaction c'est un gaz qui déplace un corps liquide.

On sait également que l'oxyde d'argent, base insoluble, déplace de ses combinaisons salines l'oxyde de cuivre, qui est insoluble.

Cette dernière réaction ne peut s'expliquer que par la différence d'affinité des deux oxydes pour les acides : c'est ce que confirme du reste l'observation de Gay-Lussac, qui prouve que l'oxyde d'argent a beaucoup plus d'affinité pour l'acide nitrique que l'oxyde de cuivre, puisqu'il forme avec l'acide nitrique un sel qui est neutre aux réactifs colorés, tandis que le nitrate de cuivre est acide.

On arrive à la même conséquence relative, à l'influence de l'affinité dans les réactions chimiques, en se rappelant cette curieuse observation de Malaguti, qui démontre qu'à froid même le chlorure d'argent, corps absolument insoluble, est décomposé par le sulfure de cadmium, composé également insoluble dans l'eau : dans ce cas la réaction ne peut se comprendre qu'en faisant intervenir des considérations relatives aux différences d'affinité des deux métaux pour le chlore et le soufre.

Il est impossible, enfin, de ne pas admettre l'influence de l'affinité dans ce fait général, qui paraît bien constaté aujourd'hui, c'est que quand deux sels sont amenés au contact, qu'ils soient en dissolution dans l'eau et que rien ne se précipite, ou même qu'ils soient insolubles, les deux sels ne restent pas tels qu'on les a mélangés.

C'est ce phénomène qui a été observé par Dulong et qui, en se généralisant, est devenu ce qu'on appelle la *loi de Dulong*.

Il résulte en effet des observations de Dulong que les sels insolubles sont toujours décomposés lorsqu'on les fait bouillir pendant un temps suffisant avec un excès de carbonate alcalin ; c'est ainsi que le sulfate de baryte peut être entièrement décomposé par un excès de carbonate de potasse :



Cette réaction ne peut pas être expliquée par les lois de Berthollet : car le carbonate de baryte, qui prend naissance pendant cette décomposition, n'est pas moins soluble dans l'eau que le sulfate.

La découverte de Dulong peut rendre compte de la production de certains sels dans les phénomènes géologiques et minéralogiques ; elle trouve en outre de nombreuses applications dans l'analyse chimique, lorsqu'il s'agit par exemple de caractériser les deux éléments d'un sel insoluble, comme le sulfate de baryte.

En faisant bouillir ce sel avec un excès de carbonate de potasse, on produit d'abord du carbonate de baryte, qui est décomposable par les acides et qui permet par conséquent de reconnaître la nature de la base du sel, qui est la baryte.

Quant à l'acide du sel, il s'est engagé en combinaison avec la potasse pour

former un sel soluble; on traite d'abord la liqueur par l'acide nitrique, pour détruire l'excès de carbonate alcalin employé, et on caractérise l'acide sulfurique au moyen d'un sel de baryte.

Il existe encore un grand nombre de décompositions salines qui ne peuvent pas être expliquées par les lois de Berthollet; je veux parler ici de celles qui se produisent, lorsqu'on mélange deux dissolutions salines et que rien ne se précipite.

On peut constater facilement que, dans ce cas, les sels se décomposent et qu'il se fait un échange d'acides et de bases.

C'est ce qui arrive par exemple lorsqu'on mélange de l'acétate de soude  $C^4H^3O^3, NaO$  avec du sulfate de fer  $SO^3, FeO$ .

Dans ce cas il ne se fait aucun précipité par le mélange des deux sels, et cependant on peut démontrer qu'il s'est produit du sulfate de soude  $SO^3, NaO$  et de l'acétate de fer  $C^4H^3O^3, FeO$ .

On reconnaît d'abord la double décomposition à la couleur brune, caractéristique pour l'acétate de fer, que prend la liqueur.

La constatation de la formation de l'acétate de fer devient certaine en ajoutant dans la liqueur, après le mélange des deux sels, de l'acide sulfhydrique, qui précipite en noir l'acétate de fer, tandis que le sulfate de fer n'était pas précipité par ce réactif.

Ce fait n'est pas isolé, il est général, et l'on peut affirmer aujourd'hui que tous les sels qui sont mis en présence, échangent en tout ou en partie leurs éléments, et cela dans des proportions qui ont été appréciées par Malaguti, dans une série de beaux travaux.

La loi d'échange des éléments salins, lorsque deux sels sont mélangés et qu'il ne se forme aucun précipité, peut être énoncée de la manière suivante :

Lorsqu'on produit un mélange de deux sels comme l'acétate de potasse  $C^4H^3O^3, KO$  et le nitrate de plomb  $AzO^5, PbO$ , dans lequel chaque sel présente un élément plus puissant que l'autre, *l'échange des principes salins peut être considérable, souvent même il est complet.*

Lorsque, au contraire, on forme un mélange de deux sels comme l'acétate de plomb  $C^4H^3O^3, PbO$  et le nitrate de potasse, dans lequel les principes les plus énergiques et ceux qui sont les moins énergiques se trouvent déjà combinés ensemble, *l'échange des principes salins n'est pas considérable.*

Dans ces différents cas, on se trouve donc en dehors des prévisions formulées par Berthollet; c'est l'énergie relative, c'est-à-dire l'affinité, qui paraît régler ces échanges des composés salins; *en un mot les affinités considérables tendent toujours à se satisfaire.*

Après avoir parlé de l'influence, sur les décompositions des sels, des circonstances physiques, des masses employées et de l'affinité chimique, je laisserais une lacune considérable dans cette étude d'ensemble sur les découvertes importantes de la chimie, si je ne signalais pas l'action qu'exercent, sur les mêmes décompositions, les phénomènes de dissociation et les actions thermiques.

Les travaux de M. H. Sainte-Claire Deville sur la dissociation tendent à rapprocher l'affinité de la cohésion.

*M. H. Sainte-Claire Deville, en découvrant le grand phénomène de dissociation auquel il a donné le nom que tous les chimistes ont adopté, a démontré que la décomposition d'un corps composé suit les mêmes lois que l'évaporation d'un liquide, et que ce que l'on appelle l'affinité chimique dépend de certaines conditions physiques que l'on avait négligées avant lui.*

M. Deville, raisonnant sur l'affinité du carbone pour l'oxygène, a montré que l'acide carbonique  $\text{CO}^2$  se décompose par la chaleur en oxyde de carbone et en oxygène  $\text{CO}^2 = \text{CO} + \text{O}$ .

Mais en s'arrêtant à une certaine température, il a reconnu que le gaz résultant de la décomposition était un mélange du corps non décomposé et des corps provenant de la décomposition; on trouve donc dans ce mélange gazeux, obtenu à une température déterminée,  $\text{CO}^2 + \text{CO} + \text{O}$  dont les proportions sont constatées par l'analyse.

Répétant un certain nombre de fois l'expérience, dans les mêmes conditions, on reconnaît que la tension des éléments séparés par la chaleur est constante à une température donnée, mais qu'elle croît avec la température; c'est à ce phénomène, dans lequel la décomposition chimique est assimilée avec tant de justesse à l'évaporation d'un liquide volatil dont la tension de vapeur se modifie aussi avec la température, que M. H. Sainte-Claire Deville a donné le nom de dissociation.

L'affinité qui unit le carbone à l'oxygène obéit donc aux mêmes lois que l'évaporation; aussi M. H. Deville confond-il l'affinité chimique avec la cohésion.

*La tension des gaz mis en liberté, à une température donnée, est ce que M. H. Deville a appelé la tension de dissociation; elle se modifie avec la température comme la tension des vapeurs.*

M. Debray, dans ses importantes recherches sur les phénomènes dus à la dissociation, a démontré que les observations précédentes s'étendent à un grand nombre de cas, et par exemple à la combinaison d'un corps gazeux, tel que l'acide carbonique, avec un corps solide comme la chaux.

On trouve, dans son beau travail sur la dissociation du carbonate de chaux, les faits suivants qui ont un grand intérêt scientifique.

Opérant sur du carbonate de chaux très pur, tel que le spath d'Islande, M. Debray a chauffé ce carbonate à des températures différentes et très exactement appréciées, en opérant dans de la vapeur de mercure à 350 degrés, dans de la vapeur de soufre à 440 degrés, dans de la vapeur de cadmium à 860 degrés et dans de la vapeur de zinc à 1040 degrés.

Une machine pneumatique à mercure permettait de faire le vide dans les tubes de décomposition, d'extraire les gaz pour les analyser, de faire rentrer les gaz dans les tubes et enfin de mesurer la tension qu'ils y prennent.

M. Debray a reconnu que la décomposition du spath d'Islande est très appréciable à 860 degrés, mais qu'elle s'arrête lorsque l'acide carbonique, dégagé dans l'appareil, exerce une pression de 85 millimètres de mercure.

En modifiant la pression, la décomposition continue.

Les belles recherches de M. Debray sur la dissociation, que nous analyserons dans notre ouvrage en décrivant dans tous leurs détails les corps auxquels



elle s'applique, sont donc venues confirmer entièrement la découverte de M. H. Deville.

J'ai déjà parlé précédemment des recherches thermochimiques si intéressantes de MM. Fabre et Silbermann.

Les beaux travaux de M. Berthelot sur la thermochimie, que cet éminent chimiste veut bien lui-même résumer pour notre *Encyclopédie*, ont montré toute l'influence que les phénomènes thermo chimiques exercent sur les doubles décompositions.

M. Berthelot prouve, en effet, qu'en mesurant les quantités de chaleur absorbées ou dégagées dans les réactions, on peut rendre compte des décompositions chimiques.

*Il résulte de ses observations que la quantité de chaleur dégagée dans une réaction mesure la somme des travaux chimiques et physiques accomplis dans cette réaction, et que tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère tend vers la production du corps qui dégage le plus de chaleur.*

Ces quelques mots démontrent immédiatement toute l'importance des découvertes de thermochimie qui sont dues à M. Berthelot.

Voici donc un élément nouveau, le *phénomène calorifique*, qu'il faudra consulter lorsqu'il s'agira d'expliquer les réactions chimiques et de les prévoir.

En terminant l'examen général de toutes les causes qui peuvent exercer de l'influence sur les réactions chimiques et modifier l'affinité, je rappellerai ici l'influence incontestable qui doit être attribuée à l'isomérisie; il est évident, en effet, que les différences que l'on constate souvent dans les affinités d'un corps pour les autres corps, peuvent tenir aux modifications isomériques qu'éprouvent les substances, au moment où les combinaisons se produisent.

Quand on veut expliquer et prévoir les réactions qui se produisent lorsque les corps sont mis en présence, il faut donc tenir compte des phénomènes qui se rapportent à l'isomérisie.

#### ANALYSE CHIMIQUE.

Il existe une partie importante de la chimie qui a exercé sur les progrès de notre science une influence énorme; je veux parler ici de l'*analyse chimique* : en résumant les grandes découvertes de la chimie, je ne dois donc pas oublier celles qui se rapportent à l'analyse.

Quels sont les chimistes que l'on peut considérer réellement comme les fondateurs de l'analyse chimique ? Quels sont ceux qui ont indiqué les premiers les réactifs à employer, les méthodes à suivre, les précautions à prendre pour arriver à faire de bonnes analyses ? Quel est le savant qui, le premier, s'est servi avec habileté de la balance et qui a déterminé les proportions qui conviennent le mieux

aux déterminations exactes ? Il est bien difficile de répondre avec précision à ces différentes questions.

Ce n'est qu'au seizième siècle qu'on voit apparaître des travaux qui se rapportent à quelques déterminations analytiques exactes ; ils portent sur des questions qui intéressent l'industrie, surtout la métallurgie et l'analyse des eaux minérales. Dans son important ouvrage, *De re metallica*, Agricola, en 1546, décrit non seulement les méthodes qui s'appliquent à l'extraction des métaux, à la préparation des alliages ; mais il fait connaître aussi la composition des principaux minerais.

Vers la fin du seizième siècle, un des disciples de Paracelse, Libavius, publie un traité de docimasia : il décrit un certain nombre de procédés d'analyse par voie sèche ; il fait connaître quelques méthodes de la voie humide en parlant des analyses d'eaux minérales ; il insiste sur l'utilité de la balance, que van Helmont recommande également.

C'est surtout à Robert Boyle qu'est dû l'emploi, dans les analyses, d'une balance sensible au centigramme ; il applique la voie humide à l'analyse des eaux minérales : il fait usage de la noix de galle pour constater la présence du fer dans les eaux minérales, du sirop de violette et de la teinture de bois du Brésil pour reconnaître si un liquide est acide ou alcalin, de l'ammoniaque pour caractériser les sels de cuivre, du nitrate d'argent pour précipiter les chlorures.

En 1710, Kunckel a recours à l'eau régale pour dissoudre l'or. Hoffmann, en 1708, constate dans les eaux minérales la présence du fer, du cuivre, du sel, de la chaux, du soufre, et démontre que ces eaux ne contiennent ni or, ni argent, ni plomb, ni antimoine.

Vers la moitié du dix-huitième siècle, les méthodes analytiques s'étendent beaucoup et prennent un véritable caractère de précision.

Margraff indique le premier le moyen d'attaquer, par les alcalis, les minéraux qui résistent à l'action des acides : il fit ainsi l'analyse du lapis-lazuli et démontra que la coloration bleue de cette pierre n'est pas due au cuivre, puisque l'analyse démontre l'absence de ce métal.

C'est au développement de l'analyse chimique que sont dues les découvertes d'un certain nombre de corps simples, telles que celles de l'arsenic, du cobalt, du nickel.

A cette époque Bergmann pose réellement les principes de l'analyse chimique, et démontre tout le parti que l'on peut tirer de certains réactifs pour reconnaître les corps et pour les doser : ces principes de l'analyse chimique dus à Bergmann sont exposés principalement dans ses mémoires sur l'analyse des eaux, sur l'analyse des principaux minerais, sur la détermination du fer et de la magnésie.

Tous les chimistes alors font usage des réactifs signalés par Bergmann pour exécuter les analyses les plus diverses.

On sait le parti que Scheele en a tiré pour découvrir le chlore, le manganèse, le baryum, les acides tungstique, molybdique, etc.

Klaproth perfectionne les principales méthodes analytiques, qu'il applique aux différents minéraux ; il montre la différence que présentent entre eux les minéraux attaquables soit par les carbonates alcalins, soit par les alcalis caustiques.

Glauber conseille l'emploi des creusets de Hesse, dans les calcinations qui exigent une haute température.

Swab, en 1738, fait usage, pour la première fois, du *chalumeau* dans l'analyse qualitative des minéraux : ce précieux instrument est perfectionné successivement par Bergmann, Cronstedt, Gahn, Scheele; enfin Berzélius fait paraître en 1844 un *Traité du chalumeau* qui, avec celui de Plattner publié en 1853, font encore autorité aujourd'hui.

Parmi les analystes célèbres, il faut toujours placer en première ligne Berzélius; c'est lui en effet qui, par la détermination des poids atomiques basée sur des analyses exactes, a donné à la chimie analytique le caractère de précision qu'elle présente aujourd'hui.

On doit signaler également le précieux ouvrage de H. Rose, sur lequel presque tous les autres traités d'analyse ont été calqués.

Le livre d'analyse de H. Rose est consulté encore aujourd'hui dans tous les laboratoires : les méthodes d'analyse de H. Rose sont généralement adoptées; seulement comme le chimiste allemand, en décrivant ses méthodes dans son ouvrage, ne dit pas qu'il les a inventées, on les accepte sans citer leur auteur, et c'est ainsi qu'un des chimistes les plus distingués, le premier analyste de notre temps, n'a pas toujours été mis à la place scientifique qui lui est due.

J'ai déjà parlé du traité d'analyse par la voie sèche que l'on doit à Berthier : j'ai dit que cet admirable ouvrage, si utile aux ingénieurs, était aussi important par les procédés d'analyse qu'il fait connaître que par les questions de chimie générale dont il donne la solution.

Le *Traité d'analyse* de Rivot est en quelque sorte la suite de celui de Berthier; il prouve toute la science et l'habileté de son auteur : cet ouvrage s'adresse principalement aux ingénieurs des mines.

Le *Traité d'analyse* de Fresenius est adopté aujourd'hui dans tous les laboratoires d'analyse; les nouvelles méthodes d'analyse y sont exposées avec une grande clarté et discutées avec un talent remarquable; l'auteur indique également un certain nombre de procédés analytiques qui lui sont dus.

L'analyse volumétrique créée, on peut le dire, par Gay-Lussac, dans ses remarquables mémoires sur l'alcalimétrie, la chlorométrie et l'analyse des alliages d'argent par voie humide, a pris aujourd'hui une extension considérable.

Nous dirons dans la partie analytique de notre ouvrage quels sont les corps qui peuvent être déterminés avec exactitude au moyen des liqueurs titrées : cette question a été traitée d'une manière remarquable dans le traité d'analyse de F. Mohr.

Les méthodes d'analyse par voie humide ou par le chalumeau ont une sensibilité déjà bien grande, mais qui se trouve aujourd'hui dépassée par l'admirable découverte faite en 1859 par MM. Kirchhoff et Bunsen; je veux parler de l'*analyse spectrale*.

On savait depuis longtemps que différents corps communiquent aux flammes peu éclairantes des colorations caractéristiques. Cette propriété était utilisée principalement dans l'analyse au chalumeau; mais elle perdait de son importance lorsque les corps étaient à l'état de mélange; les indications de la flamme devenaient alors incertaines.

Dès 1822, Herschell s'était occupé de la coloration des flammes et avait constaté que celles qui contiennent des sels de baryte, de strontiane et de chaux, présentent des bandes lumineuses. En 1835, Wheatstone, étudiant le spectre de l'arc voltaïque, y constata des bandes lumineuses qui variaient avec la nature des électrodes employés, et pensa qu'elles étaient dues aux métaux volatilisés.

En 1850, Müller décrivit les spectres produits par un certain nombre de dissolutions salines mouillant les électrodes.

Masson reprit les observations de Wheatstone, et obtint des résultats plus nets encore en faisant usage d'arcs lumineux très intenses. En 1857, Swann reconnut qu'une raie jaune signalée par Foucault dans presque tous les spectres était due au sodium, et constata que les spectres obtenus avec les flammes des carbures d'hydrogène présentent un caractère commun, dû, on le sait aujourd'hui, au carbone.

Mais toutes ces observations restèrent isolées jusqu'au beau travail de MM. Kirchhoff et Bunsen.

Ces deux savants établirent, dans leurs mémoires, que tous les corps simples sont caractérisés, dans leurs spectres, par des raies bien définies, et qu'à chaque raie nouvelle dont on constate l'existence, correspond un nouveau corps.

L'expérience vint bientôt confirmer ce principe : car MM. Bunsen et Kirchhoff, ayant constaté la présence de raies bleues et rouges, jusqu'alors inconnues, dans une flamme contenant des résidus de l'évaporation de certaines eaux minérales, firent en 1861 la découverte de deux nouveaux métaux alcalins, qu'ils nommèrent le *rubidium* et le *cæsium*.

Cette grande découverte, que l'on peut placer, en raison de son importance, à côté de celles de Davy sur les métaux alcalins, devait en amener bien d'autres ; c'est en effet par ce nouveau mode d'analyse, dont la sensibilité dépasse tout ce que l'on pourrait croire, que le thallium fut découvert en 1862 par MM. Crookes et Lamy, l'indium en 1863 par MM. Reich et Richter, le gallium en 1875 par M. Lecoq de Boisbaudran, et récemment le philippium, le décipium et l'ytterbium.

Nous analyserons, dans notre *Encyclopédie*, les recherches de M. Lecoq de Boisbaudran sur les caractères des différents spectres, et nous dirons comment il est arrivé à la découverte si importante et si difficile du gallium.

Mais l'analyse spectrale a encore une portée plus importante et plus élevée ; c'est elle, en effet, qui permet de déterminer la nature, la composition chimique des corps qu'on ne peut pas aborder, comme le sont les astres.

C'est en étudiant les spectres fournis par la lumière des différents astres, qu'on a pu connaître la nature des métaux qu'ils contiennent.

On sait aujourd'hui que le soleil renferme, sous forme de gaz ou de vapeurs, l'hydrogène, le sodium, le calcium, le magnésium, le fer, le baryum, le chrome, le zinc et le cuivre.

Les étoiles paraissent contenir du sodium, du fer, de l'hydrogène, du magnésium.

L'analyse spectrale est donc, pour les chimistes, un agent d'investigation dont l'importance est incalculable.

## PRODUCTION ARTIFICIELLE DES MINÉRAUX. — SYNTHÈSE MINÉRALOGIQUE.

La reproduction des minéraux par des méthodes synthétiques constitue certainement une des grandes découvertes de la chimie.

En introduisant la synthèse dans la minéralogie, la chimie a ouvert à cette science une voie toute nouvelle.

La chimie, en effet, a découvert des méthodes générales qui permettent aujourd'hui de reproduire synthétiquement presque tous les métaux; elle a donc donné à l'étude des minéraux un caractère expérimental et un degré de certitude qui lui manquaient autrefois.

On comprend que c'est en produisant artificiellement des minéraux, en étudiant les circonstances qui les forment et en les faisant varier à volonté que l'on peut facilement déterminer leur véritable constitution.

Tous les chimistes savent que l'analyse est impuissante pour apprécier le groupement des éléments qui constituent les minéraux : dans ce cas la synthèse vient très utilement à son secours.

Je ne donnerai ici que le principe des méthodes synthétiques les plus importantes qui servent à reproduire les minéraux : nous consacrerons, dans notre *Encyclopédie*, un article complet à la synthèse minéralogique, qui est une des branches les plus importantes de la chimie minérale; nous ferons connaître alors la liste si nombreuse des minéraux que l'on reproduit aujourd'hui dans le laboratoire.

Je dois rappeler d'abord que sir James Hall, en 1805, fit, le premier, des tentatives sérieuses dans le but d'introduire la synthèse dans les études géologiques et minéralogiques.

Il constata que, sous une certaine pression, le carbonate de chaux peut, même à une forte chaleur, retenir son acide carbonique, et que l'effet combiné de la chaleur et de la pression est d'agglutiner le carbonate de chaux amorphe en une masse soluble et quelquefois cristalline; il reconnut aussi que le bois soumis aux mêmes conditions se change en une sorte de lignite.

Conformément à l'idée de Leibnitz, Hausmann étudia, en 1816, des silicates cristallisés qui se forment dans les usines, et reconnut qu'ils présentent la plus grande ressemblance avec les silicates naturels.

Mitscherlich constata la présence du péridot, du pyroxène et d'autres minéraux artificiels, dans les scories d'usine; des résultats du même ordre ont été observés ensuite par un grand nombre de chimistes et de minéralogistes. Cette production artificielle de minéraux, dans les usines, devait conduire à des expériences synthétiques directes.

Les premières tentatives de reproduction des minéraux par voie de fusion sont dues à Berthier; en 1823 il obtint ainsi artificiellement plusieurs silicates cristallisés, notamment le pyroxène.

Gay-Lussac put produire le fer oligiste en décomposant le sesquichlorure de fer par la vapeur d'eau.

C'est alors que furent trouvées successivement les méthodes générales de production des minéraux que je vais faire connaître.

*Méthodes d'Ebellen.* — La principale méthode d'Ebellen est une véritable cristallisation par dissolution et évaporation, appliquée à la voie sèche. Ebellen a employé, comme dissolvants, des corps tels que l'acide borique, le borax, l'acide phosphorique, les phosphates alcalins, qui opèrent la dissolution des oxydes métalliques et qui, en se volatilisant au rouge, laissent cristalliser les substances minérales dissoutes.

Par cette méthode si ingénieuse, Ebellen a obtenu le corindon, le rubis, le saphir, les aluminates et un grand nombre de spinelles, des silicates, tels que l'émeraude, le péridot, etc.

Opérant des précipitations par voie sèche et au rouge, telles que celles de la magnésie par la chaux ou tout autre oxyde métallique, Ebellen a produit ainsi, à l'état cristallisé, la magnésie, les oxydes de cobalt, de nickel, de manganèse, etc.

*Méthodes de M. Daubrée.* — Après avoir reconnu, par des études géologiques, que les chlorures et les fluorures avaient dû jouer un rôle considérable dans la formation des minéraux, M. Daubrée a obtenu artificiellement plusieurs minéraux en décomposant au rouge les chlorures métalliques par la vapeur d'eau. Il a produit ainsi l'acide stannique, l'acide titanique, le quartz, etc. Gay-Lussac avait déjà obtenu de l'oxyde de fer cristallisé, comparable à l'oxyde naturel, en décomposant au rouge le sesquichlorure de fer par la vapeur d'eau.

En faisant passer la vapeur d'eau sur certains silicates, M. Daubrée a obtenu des cristaux de quartz; dans une série d'autres travaux, en employant la vapeur d'eau surchauffée, il a produit une série très intéressante de silicates anhydres et cristallisés.

*Méthode de Senarmont.* — Le procédé que de Senarmont a employé, pour produire artificiellement les minéraux, est d'une grande fécondité; il consiste à opérer des doubles décompositions salines et des précipitations par les méthodes ordinaires, mais sous la double influence de la chaleur et de la pression. Dans ces circonstances, les corps, au lieu de se précipiter à l'état amorphe, cristallisent en produisant des composés qui présentent toutes les propriétés des minéraux naturels.

*Méthode de Durocher.* — Elle consiste à faire agir, au rouge, des vapeurs diverses sur des composés métalliques volatils: par l'action de l'acide sulfhydrique sur les chlorures métalliques, Durocher a obtenu un grand nombre de sulfures métalliques simples ou doubles parfaitement cristallisés.

*Méthode de M. Fremy.* — En faisant passer, au rouge, du sulfure de carbone sur les oxydes métalliques purs ou mélangés à du charbon, j'ai obtenu tous les sulfures métalliques décomposables par l'eau, qui jouent peut-être un rôle important dans la production de certaines eaux minérales sulfureuses.

Par ce procédé j'ai produit également un certain nombre de sulfures cristallisés, tels que la galène.

*Autre méthode de M. Fremy.* — J'ai constaté qu'en opérant des décompositions chimiques avec une très grande lenteur, à travers une membrane ou un vase poreux, on pouvait obtenir, à l'état cristallisé, des corps insolubles qui sont amorphes lorsqu'on les précipite rapidement. C'est ainsi que j'ai produit, par voie humide, du sulfure de plomb cristallisé et d'autres corps minéraux insolubles.

*Méthode de MM. Fremy et Feil.* — Nous avons obtenu en masses considérables le rubis et le saphir, en décomposant, au rouge, l'aluminate de plomb par la silice; il se forme ainsi du silicate de plomb très fusible, tandis que l'alumine, déplacée lentement de sa combinaison avec l'oxyde de plomb, se dépose en cristallisant : ce procédé rentre dans le précédent, qui consiste à faire cristalliser les substances minérales, en les déplaçant lentement de leurs combinaisons.

Le rubis que nous avons obtenu, par cette méthode, présente tous les caractères physiques et chimiques du rubis naturel.

*Méthode de MM. H. Deville et Caron.* — Elle consiste à faire agir au rouge des phosphates qui sont solubles dans les chlorures des métaux dont les oxydes servent de base aux sels sur lesquels on opère : ces savants ont obtenu ainsi artificiellement toute la série des apatites et des wagnérites.

*Autre méthode de MM. Deville et Caron.* — Cette méthode est d'une grande fécondité pour la production des corps cristallisés; elle consiste à faire agir mutuellement des fluorures métalliques volatils sur des composés oxygénés fixes ou volatils.

MM. Deville et Caron ont produit ainsi le corindon blanc ou coloré, c'est-à-dire le rubis et le saphir, en décomposant au rouge le fluorure d'aluminium par l'acide borique; ils ont obtenu par la même méthode le fer oxydulé, la zirconite, la cymophane, la gahnite, etc.

*Méthode de MM. H. Deville et Troost.* — Les méthodes que MM. Deville et Troost ont employées pour produire des sulfures métalliques cristallisés, sont nombreuses et diverses; la plus générale consiste à faire réagir très lentement un courant d'hydrogène sur les sulfures amorphes.

*Méthodes de M. H. Deville.* — M. H. Deville est arrivé, par des méthodes très ingénieuses et qui probablement se réalisent dans la nature, à faire cristalliser un grand nombre de corps amorphes.

Ces procédés consistent, soit à faire passer au rouge un courant très lent d'acide chlorhydrique sur des oxydes métalliques amorphes, soit à exposer le corps amorphe qu'on veut faire cristalliser à des alternatives fréquentes d'échauffement et de refroidissement.

*Méthodes de M. Debray.* — M. Debray a reproduit les principaux phosphates et les arsénates naturels, par la réaction des carbonates métalliques sur les dissolutions d'acide phosphorique et d'acide arsénique.

Il a obtenu aussi un grand nombre d'oxydes cristallisés par la calcination, à haute température, d'un mélange de sulfates métalliques et de sulfates alcalins.

*Méthodes électro-chimiques de M. Becquerel.* — Nous analyserons avec détail toutes les méthodes si ingénieuses que Becquerel a employées pour produire artificiellement les substances minérales.

Je dirai seulement ici que, dans les procédés de l'éminent physicien, les actions électriques les plus lentes ont été utilisées par lui pour isoler et faire cristalliser les matières minérales les plus diverses.

*Formation des zéolithes par M. Daubrée.* — A la suite d'expériences synthétiques qui ont eu pour but d'étudier l'action de l'eau aux différentes températures sur les silicates, M. Daubrée a trouvé que les zéolithes se formaient par l'action lente des eaux minérales sur la substance même des bétons : il a trouvé dans ces bétons ainsi modifiés principalement l'apophyllite, la chabasie et l'harmotôme.

*Procédé de M. Friedel.* — M. Friedel a reconnu qu'en soumettant à la double influence de la chaleur et de la pression une dissolution d'acide silicique dans un acide, on obtenait des cristaux de quartz.

## DÉCOUVERTES RÉCENTES RELATIVES AUX MÉTALLOÏDES

Je n'ai pas l'intention de faire connaître ici toutes les découvertes qui ont été faites sur les métalloïdes dans ces dernières années : j'ai voulu seulement, en choisissant quelques exemples, prouver que cette partie de la chimie minérale avait donné lieu à des travaux importants.

*Classification des métalloïdes.* — On a dit avec raison qu'une bonne classification était le meilleur résumé qu'on pût faire d'une science.

On doit donc attacher de l'importance aux systèmes de classification qui ont été proposés pour les métalloïdes et pour les métaux.

La classification des métalloïdes qui est généralement adoptée est due à M. Dumas.

L'éminent chimiste a groupé les métalloïdes en quatre familles, en se fondant sur les propriétés et la constitution des composés que ces éléments forment, lorsqu'ils se combinent avec différents corps et surtout avec l'hydrogène.

La première famille comprend le chlore, le brome, l'iode et le fluor;

La seconde, l'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure;

La troisième, l'azote, le phosphore et l'arsenic;

La quatrième, le carbone, le bore et le silicium.

L'hydrogène, dont les propriétés rappellent celles des métaux, peut être con-



sidéré comme un métal gazeux; l'*hydrogénium* constitue une sorte de transition chimique entre les métalloïdes et les métaux.

Cette classification des métalloïdes par M. Dumas a fait époque dans la science : elle a établi, entre les métalloïdes, des analogies méconnues autrefois; elle a provoqué des découvertes nouvelles.

*Oxygène.* — L'histoire de l'oxygène est celle de la chimie entière.

Lorsqu'un nouveau corps est découvert dans la chimie minérale ou dans la chimie organique, le premier soin du chimiste est d'examiner l'action que l'oxygène exerce sur la nouvelle substance.

Laissant donc de côté tous les phénomènes d'oxydation qui prendront une si grande place dans notre *Encyclopédie*, je dirai que les découvertes faites sur l'oxygène même ont porté principalement, depuis les grandes découvertes de Lavoisier, sur la transformation allotropique de l'oxygène que l'on désigne souvent sous le nom d'*ozone*, et sur les procédés à employer pour produire l'oxygène d'une façon industrielle et économique en le retirant de l'air ou en le dégageant d'un composé oxygéné.

En traitant de l'isomérisie j'ai parlé déjà de ce corps remarquable qui avait été nommé *ozone* par Schœnbein : il résulte des expériences que j'ai publiées en commun avec M. Ed. Becquerel, et de celles que MM. de Marignac et de La Rive ont faites de leur côté, que l'ozone de Schœnbein n'est pas, comme on l'avait cru, de l'eau plus oxygénée que le bioxyde d'hydrogène de Thenard, ou bien un nouvel oxyde de l'azote, mais bien un état allotropique de l'oxygène.

La préparation de l'oxygène, au moyen de l'air atmosphérique, a été réalisée d'abord par M. Boussingault en oxydant, par une calcination à l'air, la baryte, ce qui produit du bioxyde de baryum, et en décomposant ensuite ce bioxyde de baryum par une température plus élevée que celle qui a déterminé sa formation.

En s'appuyant sur le même principe, MM. Tessié du Motay et Maréchal ont préparé économiquement l'oxygène en calcinant, à l'air, un mélange de peroxyde de manganèse et de soude, ce qui donne du manganate de soude  $MnO^3, NaO$ ; en décomposant ensuite ce sel par l'action de la chaleur et de la vapeur d'eau, on obtient de l'oxygène : le mélange, une fois désoxygéné, peut reprendre de nouveau de l'oxygène à l'air et servir pendant un certain nombre de fois à la préparation de l'oxygène.

D'après M. Mallet on peut préparer de l'oxygène au moyen de l'air atmosphérique en calcinant à l'air le protochlorure de cuivre, qui absorbe facilement l'oxygène atmosphérique et se transforme en oxychlorure.

Ce composé, chauffé ensuite à 400 degrés, dégage l'oxygène qu'il avait absorbé et peut servir à de nouvelles absorptions de l'oxygène atmosphérique.

MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray ont démontré qu'on peut produire économiquement de l'oxygène en employant de l'acide sulfurique, dont l'oxygène est en définitive emprunté à l'air dans la fabrication industrielle de cet acide.

Ces éminents chimistes font tomber de l'acide sulfurique goutte à goutte dans une cornue en grès remplie de fragments de porcelaine et chauffée au rouge naissant.

Dans ce cas l'acide sulfurique se dédouble en acide sulfureux, en oxygène et en vapeur d'eau. On absorbe l'acide sulfureux par une dissolution alcaline et l'on obtient ainsi de l'oxygène pur. Cette préparation de l'oxygène est économique, car on sait que l'acide sulfurique se fabrique aujourd'hui à très bas prix.

*Condensation de l'oxygène, de l'azote, de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone, par M. Cailletet.* — Le 24 décembre 1877, M. Cailletet fit à l'Académie des sciences l'importante communication que je reproduis ici.

« L'oxygène ou l'oxyde de carbone purs enfermés dans mon appareil de compression et refroidis à  $-29$  degrés sous la pression de trois cents atmosphères conservent leur état gazeux ; mais si on les *détend* subitement, ce qui doit produire d'après la formule de Poisson un abaissement de température d'au moins 200 degrés au-dessous du point de départ, on voit apparaître immédiatement un brouillard intense produit par la liquéfaction et *peut-être* par la solidification de l'oxygène et de l'oxyde de carbone.

» Le même phénomène se réalise lors de la détente de l'acide carbonique, du protoxyde d'azote et du bioxyde d'azote. »

A l'aide du même appareil, M. Cailletet a liquéfié, le 30 décembre 1877, l'azote, l'hydrogène et l'air atmosphérique.

*Découvertes de M. Pictet sur les mêmes phénomènes.* — Le 24 décembre 1877, M. Raoul Pictet annonce à l'Académie qu'il a obtenu la liquéfaction de l'oxygène en soumettant ce gaz aux actions combinées d'une pression de quatre cent soixante-dix atmosphères et d'une température de  $-130$  degrés : en ouvrant le robinet qui ferme l'appareil, M. Pictet obtient un jet de liquide qui sort avec une grande violence et revêt l'apparence d'un pinceau blanc éclatant. La lumière qui se trouve partiellement polarisée après réflexion sur ce jet, autorise M. Pictet à penser qu'il se forme dans ce cas un mélange d'oxygène liquide et d'oxygène solide.

A l'aide du même appareil, M. Pictet liquéfie et même solidifie l'hydrogène, le 10 janvier 1878, sous une pression de six cent cinquante atmosphères et à une température de  $-140$  degrés.

Ces belles découvertes de MM. Cailletet et Pictet feront époque dans l'histoire de la chimie.

On doit à M. P. Bert des recherches de la plus haute importance sur l'action physiologique de l'oxygène et celle des gaz comprimés sur la respiration et la fermentation : nous les analyserons complètement en traitant de l'oxygène.

*Découvertes récentes sur l'hydrogène.* — Ce gaz a été appelé quelquefois *hydrogenium*. Dans les réactions chimiques il se comporte souvent comme un métal : Gay-Lussac et Thénard ont prouvé qu'il peut s'unir et s'allier aux métaux alcalins comme les métaux : Graham a obtenu un alliage, en proportions définies, d'hydrogène et de palladium.

Il résulte des observations de Magnus que l'hydrogène est le seul gaz qui soit doué d'une conductibilité appréciable pour la chaleur. A l'inverse des autres

gaz, sa conductibilité augmente avec la pression : cette propriété rapproche donc l'hydrogène des métaux.

L'hydrogène, en se combinant avec l'oxygène, produit une température très élevée : la chaleur dégagée par la combustion d'un kilogramme d'hydrogène porterait de 0 à 100 degrés 345 kilogrammes d'eau; ce que l'on exprime en disant que l'hydrogène dégage en brûlant 34500 calories.

Cette chaleur de combustion de l'hydrogène a été utilisée par MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray pour fondre les corps les plus réfractaires; en employant des mélanges d'oxygène et d'hydrogène ou des mélanges d'oxygène et de gaz de l'éclairage, ils sont arrivés à fondre, sur une sole en chaux, deux ou trois cents kilogrammes de platine; ils ont modifié ainsi complètement la métallurgie du platine, qui aujourd'hui fournit aux laboratoires et aux usines de produits chimiques des appareils en platine fondu.

C'est au moyen d'un pareil mélange gazeux que M. Debassyns de Richemont obtient, sans l'emploi de métaux étrangers, la soudure du plomb avec le plomb : c'est ce qu'il a appelé *la soudure autogène*, qui rend de grands services dans la construction des chambres de plomb destinées à la fabrication de l'acide sulfurique.

La flamme que produit, en brûlant, le mélange d'hydrogène et d'oxygène est très chaude, mais aussi très pâle : pour lui donner de l'éclat, on la dirige sur de la chaux; elle produit alors une lumière éblouissante : c'est ce qu'on appelle *la lumière Drummond*, du nom de son inventeur; elle est appliquée à l'éclairage des microscopes dits à gaz.

L'hydrogène présente des propriétés d'endosmose très remarquables : il est impossible de le conserver dans des cloches présentant les plus petites fêlures ou dans des flacons bouchés avec une membrane végétale ou animale. Cette propriété curieuse est établie par une expérience due à Graham : l'on prend un tube de verre d'un petit diamètre, à l'extrémité duquel on soude un second tube d'un diamètre plus grand, que l'on ferme par un bouchon de plâtre, et, si l'on remplit ce tube d'hydrogène, on voit, au bout d'un certain temps, le mercure, dans lequel plonge l'appareil, monter dans le tube comme si l'on y faisait le vide : c'est l'hydrogène qui, filtrant à travers les pores du plâtre, fait le vide dans l'intérieur du tube.

Un jet d'hydrogène qui frappe une feuille de papier disposée perpendiculairement à sa direction, la traverse comme s'il n'existait pas d'obstacle.

MM. H. Deville et Troost ont prouvé également que l'hydrogène traverse des plaques de fer et de platine fortement chauffées.

MM. Troost et Hautefeuille sont arrivés à combiner le palladium à l'hydrogène dans la proportion de vingt volumes de palladium pour un volume d'hydrogène réduit à l'état solide : dans ce cas la densité de l'hydrogène solide serait de 0,62, un peu supérieure à celle du lithium, qui est de 0,59.

On a dit que l'hydrogène électrisé présenterait, comme l'oxygène, des affinités plus énergiques que l'hydrogène ordinaire : ce fait important n'est pas encore suffisamment établi.

*Découvertes récentes sur l'air atmosphérique.* — Dès que la composition de

l'air fut fixée, à la suite des mémorables travaux de Lavoisier et de Scheele, les chimistes cherchèrent des méthodes précises, pouvant leur permettre de fixer avec certitude la proportion des éléments qui constituent ce mélange gazeux.

Les propriétés de l'air ont été déterminées d'une manière si exacte et avec une telle supériorité de vues par Lavoisier, qu'il ne restait que peu de chose à faire après les publications du grand chimiste français.

Pour apprécier les proportions d'oxygène et d'azote qui existent dans l'air, on a employé un grand nombre d'absorbants de l'oxygène, tels que le phosphore, les métaux en présence d'une liqueur acide, et surtout le mélange d'acide pyrogallique et de potasse, signalé d'abord par M. Chevreul et appliqué par Liebig à l'analyse de l'air.

Les eudiomètres, c'est-à-dire les appareils dans lesquels on détermine la combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène atmosphérique au moyen de l'électricité, ont reçu depuis celui de Volta de nombreux perfectionnements.

Celui de Gay-Lussac, qui est un eudiomètre à mercure, a rendu à l'analyse les plus grands services.

L'eudiomètre de Regnault est le plus précis de tous ces instruments.

Nous décrirons tous les eudiomètres dans notre *Encyclopédie*.

On doit à MM. Dumas et Boussingault un mode d'analyse de l'air atmosphérique qui est devenu classique, et d'après lequel l'appréciation de volume des éléments de l'air est exclue et remplacée par la pesée directe des corps qui forment l'air.

L'humidité atmosphérique est arrêtée par des corps tels que l'acide phosphorique anhydre, l'acide sulfurique monohydraté, le chlorure de calcium, qui ont pour l'eau une grande affinité.

L'acide carbonique vient se dissoudre dans un tube à boules qui contient une dissolution concentrée de potasse : l'oxygène est fixé par du cuivre chauffé au rouge, et l'azote vient se rendre dans un ballon qui termine l'appareil et où le vide se fait : en pesant les différents éléments de l'appareil, avant et après l'expérience, on détermine donc le poids des principaux éléments de l'air.

Des résultats analytiques donnés par la balance présentent une certitude que n'offrent pas toujours les appareils gradués.

La présence d'un principe hydrogéné et carboné dans l'air annoncée par Théodore de Saussure, a été nettement démontrée par M. Boussingault, qui, en faisant passer de l'air dans un tube chauffé au rouge et contenant de l'oxyde de cuivre, a constaté la formation de l'eau et de l'acide carbonique, lors même que l'air avait été préalablement débarrassé de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau qu'il contenait d'abord.

En appliquant ces procédés d'analyse à de l'air pris à différentes hauteurs par Gay-Lussac et dans toutes les régions, on a établi l'uniformité de composition de l'air atmosphérique, quant à la proportion d'oxygène et d'azote que l'air contient.

Nous avons fait connaître précédemment les causes qui expliquent cette constance dans la composition de l'air.

Quant aux proportions d'acide carbonique et d'humidité contenues dans l'air, elles éprouvent de grandes variations, comme cela a été principalement constaté

dans un beau travail de M. Leblanc sur l'air confiné, que nous analyserons dans notre *Encyclopédie*.

Nous parlerons également dans le cours de notre ouvrage des procédés qu'on peut employer pour étudier les autres corps qui se trouvent en petite quantité dans l'air et qu'on désigne quelquefois sous le nom des *infinitement petits de l'air atmosphérique*.

M. Chatin, par une série de travaux ingénieux et difficiles, a constaté l'existence de l'iode dans l'air.

L'analyse spectrale prouve que l'air contient différents corps minéraux, surtout du chlorure de sodium.

M. Gernez, mettant à profit ses travaux si intéressants sur les liqueurs sursaturées, a démontré la présence presque constante, dans l'air, du sulfate de soude; c'est ce sel atmosphérique qui, en passant dans des dissolutions sursaturées de sulfate de soude, produit immédiatement leur cristallisation.

Pouchet, faisant arriver de l'air dans des tubes contenant une substance visqueuse qui arrête toutes les poussières, a déterminé la nature très variable des corps solides qui sont en suspension dans l'air.

M. Pasteur admet, dans l'air, la présence des germes d'un grand nombre de ferments, qui expliqueraient, d'après lui, la plupart des phénomènes de fermentation : je reviendrai plus loin sur cette importante question qui est encore controversée; mais, je dois rappeler ici que M. Pasteur a établi, par des expériences aussi ingénieuses qu'exactes, l'existence, dans l'air, des organismes qui produisent les moisissures.

On a démontré que lorsque l'air atmosphérique est traversé par des décharges électriques, il se forme de l'ozone; on a même voulu instituer des méthodes analytiques pour le doser; c'est ce qu'on a appelé *l'ozonométrie atmosphérique*.

Cette question a occupé un grand nombre de chimistes et particulièrement M. Houzeau, qui a publié sur cette partie de la science des mémoires d'un grand intérêt.

M. Houzeau a obtenu d'abord l'ozone par un procédé chimique, en traitant le bioxyde de baryum par l'acide sulfurique concentré : plus tard, mettant à profit les propriétés de l'effluve électrique signalées par ses prédécesseurs, il est arrivé à produire de l'oxygène contenant 80 milligrammes d'ozone par litre.

D'après M. Houzeau, la quantité d'ozone, existant dans l'air, ne dépasse pas 2 millièmes; il détermine les variations de l'ozone au moyen d'un papier de son invention, qui est le papier de tournesol imprégné d'iodure de potassium : ce papier bleuit sous l'influence de l'ozone; ce que ne fait pas l'acide nitreux qui accompagne souvent l'ozone dans l'atmosphère.

En admettant, avec M. Houzeau, la présence, dans certains cas, de l'ozone dans l'air, je ne crois pas qu'on puisse arriver à doser avec exactitude cet élément, en raison même de sa grande altérabilité.

Il faut en outre, dans cette détermination, se mettre en garde contre les erreurs qui peuvent être dues à la présence, dans l'air, de corps qui agissent, à la manière de l'ozone, sur les réactifs.

Il existe en effet dans l'air, comme M. Cloëz l'a démontré, un certain nombre

de substances telles que les essences, qui, en s'oxydant, agissent comme l'oxygène allotropique sur les papiers ozonométriques et déplacent l'iode des iodures.

On ne doit pas oublier également la belle expérience de Cavendish, qui prouve que lorsqu'on fait passer dans l'air des décharges électriques, il se produit immédiatement des combinaisons d'azote et d'oxygène : ces corps agissent sur le papier ozonométrique de Schœnbein comme le fait l'ozone.

Enfin, il résulte des observations de Schœnbein que l'eau oxygénée se forme dans l'air à la suite des phénomènes d'oxydation ; or, l'eau oxygénée peut également décomposer les iodures.

La recherche et la détermination analytique de l'ozone dans l'air présentent donc les plus grandes difficultés.

*Découvertes récentes sur l'eau.* — Vers l'année 1781, Priestley, Watt et Cavendish reconnurent que l'hydrogène, en brûlant dans l'air, produit de l'eau : les noms de ces trois grands hommes se rattachent donc à la découverte de la composition de l'eau : en 1789, Lavoisier démontra dans un de ses plus beaux mémoires, que l'eau est composée d'hydrogène et d'oxygène, et que ces deux gaz forment, en se combinant, un poids d'eau qui représente la somme de leurs poids.

Depuis cette époque, la composition de l'eau fut confirmée par un grand nombre d'expériences synthétiques et analytiques.

Des analyses eudiométriques faites avec le plus grand soin par Gay-Lussac et Thenard, démontrèrent que l'eau est formée de deux volumes d'hydrogène et de un volume d'oxygène, et que ces trois volumes se contractent de manière à produire deux volumes de vapeur d'eau.

C'est en s'appuyant sur ces premières observations et en les développant, que Gay-Lussac a établi sa *loi des volumes*.

Dulong et Berzélius ont fixé avec précision la composition de l'eau par la synthèse, en réduisant un poids connu d'un oxyde métallique par l'hydrogène pur et sec ; la composition de l'eau se déduit alors du poids de l'oxyde avant l'expérience, du poids du métal réduit, et du poids de l'eau formée pendant l'opération.

En s'appuyant sur cette méthode, en la perfectionnant par l'emploi d'un appareil ingénieux et par une purification absolue de l'hydrogène, M. Dumas est arrivé à une synthèse de l'eau rigoureuse qui donne pour la composition de cette substance, 88,880 d'oxygène et 11,112 d'oxygène.

Il résulte des belles observations de M. H. Sainte-Claire Deville, que la vapeur d'eau chauffée à 1000 degrés dans un espace vide, se décompose partiellement en ses éléments, mais que cette décomposition est limitée et cesse, dès que la tension du mélange d'hydrogène et d'oxygène produits a acquis une certaine valeur : vient-on à passer de 1000 à 1200 degrés, une nouvelle quantité d'hydrogène et d'oxygène se trouve mise en liberté jusqu'à ce que la tension du mélange ait pris une nouvelle valeur, supérieure à la première. Si la température redescend à 1000 degrés, il y aura de nouveau combinaison d'une certaine proportion de gaz jusqu'à ce que la tension du mélange ait repris sa valeur primitive.

C'est à ce mode de décomposition partielle, limitée par le phénomène inverse de la combinaison des éléments à la même température, que M. Deville a donné le nom de *dissociation*, comme nous l'avons dit précédemment; il a appelé *tension de dissociation*, pour une température donnée, la tension de gaz provenant de la dissociation de la substance, à cette température.

Dans l'expérience sur la dissociation de la vapeur d'eau, il était difficile de mettre en évidence la décomposition de la vapeur d'eau par la chaleur et d'isoler les gaz qui en proviennent; en effet, il est impossible de recueillir les gaz à la température de 1100 degrés environ qui est nécessaire à leur production; et si on les ramène à la température de 300 à 400 degrés, ils se combinent et reproduisent de l'eau.

M. Deville a surmonté cette difficulté en utilisant la propriété endosmotique de l'hydrogène pour séparer les deux gaz, dans l'appareil même où la dissociation s'est produite. Pour atteindre ce but, la vapeur d'eau est introduite dans un tube cylindrique chauffé à une température de 1200 degrés environ. Dans l'axe de ce premier tube s'en trouve un second, en terre poreuse, qui est traversé par un courant continu d'acide carbonique.

L'hydrogène, à mesure de sa production, passe par endosmose à travers les parois du tube poreux et se trouve entraîné par le courant d'acide carbonique, tandis que l'oxygène reste dans le tube extérieur; les deux éléments de l'eau échappent de cette façon à toute recombinaison ultérieure, et si l'on recueille le gaz de l'un et l'autre tube, après l'absorption de l'acide carbonique par la potasse, on constate que l'hydrogène et l'oxygène se sont dégagés dans la proportion qui constitue l'eau.

Cette expérience est une des plus intéressantes de la chimie minérale.

*Propriétés chimiques de l'eau.* — L'eau a été considérée pendant longtemps comme un liquide indifférent, comme un simple dissolvant, parce qu'elle n'agit pas sur les réactifs colorés. L'eau exerce cependant la plus grande influence dans un grand nombre de réactions chimiques: ce fait a été mis hors de doute dans les recherches que je vais résumer.

Par sa présence, l'eau détermine ou facilite des phénomènes de doubles décompositions salines; elle active la fermentation et la putréfaction des corps organiques; elle paraît indispensable à la décomposition des sels par les acides, à la réaction mutuelle de certains gaz, tels que celle de l'acide sulfureux sur l'acide sulfhydrique  $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}^3$ , à l'action de l'oxygène sur les métaux, sur le phosphore à froid et sur les corps organiques. L'eau en se combinant aux sels leur donne de la coloration; le sulfate anhydre de cuivre est blanc, tandis que ce sel devient bleu en se combinant à l'eau.

L'eau décompose un grand nombre de sels: il résulte d'un travail très intéressant publié par M. Ditte sur cette question, que la décomposition des sels par l'eau varie avec la température, suivant une loi semblable à celle de la dissociation des composés solides.

L'eau en se combinant aux acides augmente leur acidité. L'acide tartrique anhydre, que j'ai découvert, est insipide; il devient fortement acide en se combinant à deux équivalents d'eau. Dans mes recherches sur les acides métalliques et

sur les hydrates, j'ai prouvé qu'un grand nombre d'oxydes métalliques deviennent électro-négatifs en s'hydratant, et qu'ils perdent toute affinité pour les bases lorsque l'eau se trouve éliminée; ainsi j'ai constaté que les zincates, les stannites, les antimonites, les métastannates, les métasilicates se décomposent lorsqu'on les déshydrate : dans ces différents corps, l'eau paraît être un des éléments nécessaires de la molécule saline.

La quantité d'eau qui s'unit aux acides anhydres donne en quelque sorte la mesure de leur affinité, comme Graham l'a démontré dans son travail sur l'acide phosphorique, et comme je l'ai prouvé pour l'acide tartrique anhydre.

L'eau peut également jouer le rôle de base dans les molécules salines et dans les phénomènes de décomposition; elle se comporte alors comme une base véritable, qu'un oxyde métallique peut remplacer.

C'est ce fait important que Graham a constaté, lorsqu'il a étudié la décomposition du phosphate de soude ordinaire par le nitrate d'argent :



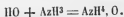
Dans cette double décomposition, l'oxyde d'argent remplace l'eau du phosphate de soude.

L'eau joue également un rôle constitutif dans la théorie si ingénieuse de l'ammonium que l'on doit à Ampère.

L'illustre physicien a admis, dans les sels ammoniacaux, l'existence d'un *métal composé*, l'*ammonium*, qui a pour formule  $\text{AzH}^4$ . Ce corps se combine, à la manière des métaux, avec le chlore, le brome et l'iode, pour former des sels haloïdes de l'ammonium :



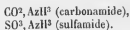
Quand l'eau se trouve en présence du gaz ammoniac, elle change ce gaz en oxyde d'ammonium :



C'est alors cet oxyde d'ammonium qui, en se combinant aux acides, produit les sels ammoniacaux :



Lorsque, dans l'action d'un oxyde sur le gaz ammoniac, l'eau fait défaut, ce n'est plus un sel ammoniacal qui prend naissance; c'est une *amide* qui se forme :



La découverte des amides, que l'on doit à M. Dumas, est une des plus importantes de la chimie : nous la citerons souvent en traitant de la chimie organique.

Enfin l'eau a joué, dans ces derniers temps, un rôle considérable au point de vue de la chimie organique, dans la *théorie des types moléculaires*.



C'est de sa molécule, plus ou moins condensée, qu'on fait dériver, par substitution, un grand nombre de composés organiques.

De la double molécule d'eau exprimée par la formule  $\frac{\text{H}}{\text{C}^4\text{H}^5} \frac{\text{O}^2}{\text{O}^2}$  dérivent les corps suivants :



*Eau oxygénée.* — Thenard, qui a découvert, comme on le sait, l'eau oxygénée, en a fait une étude si complète, qu'il n'a réellement laissé à ses successeurs que peu de choses à faire.

On a introduit cependant, dans sa préparation, des perfectionnements qui la rendent plus facile et permettent même aujourd'hui d'appliquer l'eau oxygénée à quelques industries : c'est ainsi que l'eau oxygénée sert à blanchir les plumes, les cheveux, etc.

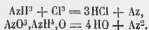
On prépare facilement l'eau oxygénée, d'après des observations faites par Pelouze, en attaquant le bioxyde de baryum par l'acide fluorhydrique ; il se forme dans ce cas du fluorure de baryum insoluble qu'il est facile de séparer de l'eau oxygénée.

Pour constater dans une liqueur des quantités très faibles d'eau oxygénée, telles que celles qui se forment dans l'oxydation lente de plusieurs métaux, Schœnbein a eu recours à la formation de l'acide perchromique bleu et soluble dans l'éther, dont la découverte est due à Barreswil.

On ajoute dans la liqueur qui contient l'eau oxygénée une trace d'acide chromique et ensuite de l'éther ; l'opération se fait dans un tube bouché ; dans ce cas l'acide chromique, sous l'influence de l'eau oxygénée, se transforme en acide perchromique qui, par l'agitation, se dissout dans l'éther et le colore en bleu.

Cette réaction est d'une grande sensibilité ; c'est elle qui a permis à Schœnbein de démontrer que l'eau oxygénée se produit souvent dans un grand nombre de circonstances qu'on ne soupçonnait pas.

*Azote.* — Les recherches faites sur l'azote ont eu pour but de préparer ce gaz par différentes méthodes, non seulement en désoxydant l'air atmosphérique par les corps avides d'oxygène, mais aussi en décomposant l'ammoniaque ou le nitrite d'ammoniaque :



*Acide azotique anhydre.* — Ce corps a été découvert par M. H. Sainte-Claire Deville en décomposant par le chlore sec, et à une température de 60 degrés, le nitrate d'argent également sec.

Cet acide est solide ; il cristallise sous des formes dérivées du prisme droit à

base rhomboïdale; il bout entre 30 et 45 degrés; il se décompose à une température voisine de son point d'ébullition.

Bien des chimistes avaient essayé, mais en vain, de produire l'acide nitrique anhydre : cette découverte de M. H. Deville est donc capitale.

*Liquéfaction et solidification du protoxyde d'azote.* — En soumettant le protoxyde d'azote à la double influence d'un froid très vif et d'une pression considérable, Faraday est arrivé, non seulement à liquéfier le protoxyde d'azote, mais aussi à le solidifier.

Le protoxyde d'azote liquéfié produit, en s'évaporant, un froid encore plus considérable que celui qui résulte de l'évaporation de l'acide carbonique liquide. Le mercure se solidifie immédiatement au contact du protoxyde d'azote liquide, tandis qu'un morceau de charbon rouge projeté dans le même liquide y brûle avec incandescence. Ce rapprochement, dans le même liquide, de deux températures extrêmes, se constate aujourd'hui dans tous nos cours et donne lieu à une expérience des plus curieuses.

Quand on évapore dans le vide le protoxyde d'azote liquéfié, on obtient le protoxyde d'azote solide qui cristallise en longues aiguilles.

Le protoxyde d'azote produit l'anesthésie comme l'éther et le chloroforme : mais son emploi peut être dangereux, lorsqu'on fait usage du protoxyde d'azote pur : l'asphyxie est à redouter.

M. Paul Bert, à la suite de ses beaux travaux de chimie physiologique que nous analyserons dans notre ouvrage, a été conduit à employer, comme anesthésique, le protoxyde d'azote dans des conditions qui écartent toute menace d'asphyxie. Le malade est placé dans un appareil où la pression peut être poussée à deux atmosphères; on peut lui faire respirer alors un mélange de 50 pour 100 d'air et 50 pour 100 de protoxyde d'azote; on obtient de la sorte une anesthésie qui maintient dans le sang la quantité voulue d'oxygène et qui conserve les conditions normales de la respiration : on évite ainsi les dangers qui peuvent résulter de l'emploi des autres anesthésiques.

*Ammoniaque.* — La constitution de l'ammoniaque a été établie par Berthollet. L'étude de l'ammoniaque a donné lieu à plusieurs grandes découvertes.

On a d'abord déterminé les principales circonstances dans lesquelles l'ammoniaque prend naissance.

L'ammoniaque se forme toutes les fois qu'une matière organique azotée est décomposée par l'action de la chaleur ou par la putréfaction.

Aussi produit-on, d'une manière industrielle, de l'ammoniaque, soit en la retirant du liquide aqueux qui se forme dans la distillation de la houille, soit des sels ammoniacaux qui existent dans les déjections animales.

Cette extraction économique de l'ammoniaque est une des plus grandes découvertes de la chimie appliquée à l'agriculture; c'est avec les sels ammoniacaux qu'on fabrique aujourd'hui, d'après les indications de Liebig, les engrais chimiques azotés qui sont employés en si grande quantité.

L'ammoniaque se liquéfie avec une grande facilité sous l'influence de la pression : cette ammoniaque, une fois liquéfiée, produit un froid considérable en

reprenant l'état gazeux. M. Carré a utilisé cette propriété pour la fabrication de la glace à bas prix.

J'ai dit précédemment que pour interpréter la constitution des sels ammoniacaux, Ampère avait émis cette théorie si ingénieuse de l'*ammonium*  $AzH^4$ , d'après laquelle ce radical hypothétique se combine avec les métalloïdes pour former de véritables sels haloïdes tels que



L'ammonium s'unissant à l'oxygène, produit l'ammoniaque telle qu'elle existe en dissolution dans l'eau :



C'est cet oxyde d'ammonium qui forme les sels d'ammoniaque :



Si l'ammonium n'a pas encore été isolé, on connaît sa combinaison avec le mercure que l'on obtient facilement en traitant le chlorure d'ammonium par l'amalgame de sodium.

Le gaz ammoniac a été liquéfié par M. Bussy et par Faraday, en soumettant l'ammoniaque liquide au froid produit par l'évaporation dans le vide d'un mélange d'acide carbonique solide et d'éther : Faraday a pu solidifier l'ammoniaque.

L'ammoniaque a la propriété de se combiner avec un grand nombre d'oxydes pour former des bases doubles résultant de sa combinaison avec les oxydes métalliques.

Magnus, et M. Reiset ont découvert et étudié les plus importantes de ces bases doubles formées par la réaction de l'ammoniaque sur les oxydes de platine.

J'ai décrit moi-même un certain nombre de bases doubles produites par les combinaisons de l'ammoniaque avec les oxydes de cobalt et le sesquioxyde de chrome.

Les découvertes des bases doubles ammoniacales ont donné lieu ensuite à des interprétations théoriques sur leur constitution : je les avais considérées simplement comme des combinaisons d'oxydes métalliques avec différentes proportions d'ammoniaque.

Les chimistes qui sont venus après moi les font dériver, par substitution, de molécules d'ammoniaque différemment condensées.

Ces théories sont ingénieuses et je ne manque jamais de les exposer dans mes cours.

Mais je signalerai un fait contre lequel je proteste ici, non seulement dans mon intérêt, mais dans celui de tous les inventeurs ; les chimistes qui viennent en second lieu changent souvent les dénominations données par les auteurs des découvertes ; le nom de l'inventeur disparaît ainsi dans les citations d'ouvrages, et il ne reste que celui du chimiste qui a modifié les formules des corps qu'il n'a

pas découverts, et qui a proposé des noms nouveaux basés sur des constitutions moléculaires hypothétiques.

Cela s'est fait pour plusieurs substances que j'ai découvertes; cela se reproduit à tous moments pour la chimie organique.

Tous les chimistes doivent m'appuyer dans cette protestation contre des pratiques qui découragent les travailleurs et les véritables inventeurs.

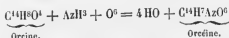
Je sais que les premiers travaux ne sont jamais parfaits et qu'il est toujours utile de les reprendre, de les rectifier et de les compléter par de nouvelles recherches; mais, dans cette révision nécessaire, il est juste aussi de rappeler les anciennes découvertes et de réserver aux anciens tous les droits d'invention qui leur reviennent.

L'ammoniaque est devenue un des réactifs les plus précieux, non seulement pour la chimie minérale, mais aussi pour la chimie organique.

Dans la chimie organique elle a été l'origine de grandes découvertes, telle que celle des *amides* qui est due à M. Dumas.

C'est au moyen de l'ammoniaque que l'on a engendré, en chimie organique, un grand nombre de bases azotées et de substances colorantes.

L'oreine, substance organique incolore non azotée, découverte par Robiquet, se change en orcéine, belle matière colorante, sous la double action de l'oxygène et de l'ammoniaque :



Cette oxydation produite sous l'influence de l'ammoniaque est fréquente; elle s'étend aux corps minéraux tels que le cuivre, et à un grand nombre de substances organiques.

C'est en partant de la constitution de l'ammoniaque exprimée par la formule  

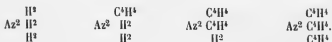
$$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{Az} \text{ H} \\ \text{H} \end{array}$$
typique  $\text{AzH}$  que M. Wurtz a pu rendre compte de la constitution des *ammoniaques composées* dont on lui doit la découverte :



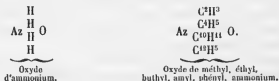
C'est également au moyen de l'ammoniaque, que M. Hofmann a produit successivement toutes ces bases dans lesquelles les trois équivalents d'hydrogène de l'ammoniaque sont remplacés par les mêmes radicaux alcooliques ou par des radicaux différents :



Étendant à l'ammoniaque les idées de polymérie et de polyatomicité, M. Hofmann a produit toutes les ammoniacques polyatomiques dont on lui doit la découverte :

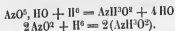


M. Hofmann est même arrivé à former des corps dérivés de l'oxyde d'ammonium, dans lesquels les quatre équivalents d'hydrogène sont remplacés par quatre équivalents de radicaux alcooliques :



En un mot, l'ammoniaque est devenue en chimie organique un *type moléculaire* sur lequel un grand nombre de corps sont venus en quelque sorte se mouler.

*Hydroxylamine*  $\text{AzH}^3\text{O}^2$ . — Ce corps intéressant a été découvert par M. Lossen en réduisant l'acide nitrique ou le bioxyde d'azote par l'hydrogène naissant :



L'hydroxylamine est très peu stable et cependant peut se combiner aux acides pour former de véritables sels.

M. Chancel a constaté la formation de l'hydroxylamine dans l'action de l'hydrogène naissant sur certains hydrocarbures nitrés.

*Chlore*. — Ce que j'ai dit de l'importance chimique de l'oxygène et des découvertes qui se rattachent à ce gaz, s'applique exactement au chlore.

Le chlore est un *oxygène* ; il se combine à tous les corps comme l'oxygène ; on doit donc le considérer comme un véritable *comburant* ; par conséquent les conséquences scientifiques de la découverte du chlore s'étendent, comme celle de l'oxygène, à la chimie entière.

C'est donc à Scheele qui a découvert le chlore, à Davy, à Gay-Lussac et à Thénard qui ont fixé sa véritable constitution, à Berthollet qui a démontré les services que le chlore pouvait rendre aux arts, qu'il faut attribuer, en grande partie, le mérite de toutes les découvertes qui ont été faites au moyen du chlore.

Nous n'analyserons pas ici toutes ces découvertes, qui s'étendent sur toute la chimie minérale et organique.

Seulement, comme le chlore est devenu un agent industriel de première importance, depuis qu'on sait le faire absorber par la chaux pour former du *chlorure de chaux*, et qu'on le dégage ensuite entièrement de cette combinaison, en décomposant le chlorure de chaux par les acides, je ferai con-

naitre ici les principes des grandes découvertes industrielles, faites dans ces dernières années, pour rendre la production du chlore économique.

*Procédé Weldon.* — Dans la préparation du chlore telle qu'elle s'exécute dans les laboratoires et dans les usines, on n'utilise que la moitié du chlore contenu dans l'acide chlorhydrique, et l'on perd à l'état de chlorure tout le manganèse qui existe dans le peroxyde de manganèse employé pour produire la réaction :



M. Weldon, à la suite de recherches ingénieuses et de longs travaux, est arrivé à régénérer l'oxyde de manganèse, et à le suroxyder d'une manière suffisante pour le faire servir de nouveau à la décomposition de l'acide chlorhydrique, c'est-à-dire à la préparation du chlore.

Dans ce but, au lieu de jeter le chlorure de manganèse, comme on le faisait avant lui, il le recueille et le décompose par la chaux.

Il se forme ainsi du chlorure de calcium, et il se précipite du protoxyde de manganèse hydraté  $\text{MnO}, \text{HO}$ . M. Weldon fait passer alors un courant d'air rapide, au moyen de machines soufflantes énergiques, dans la liqueur convenablement chauffée qui tient le protoxyde de manganèse en suspension.

Dans cette réaction, la chaux doit être employée en léger excès : ce point est capital et constitue en partie la découverte de M. Weldon.

Le protoxyde de manganèse se suroxyde et se transforme en  $\text{MnO}^3$ , qui se combine à la chaux ; c'est ce composé suroxygéné de peroxyde de manganèse et de chaux, dont la composition est variable et qui peut avoir les formules suivantes :  $\text{MnO}^2, \text{CaO}$  ; —  $(\text{MnO}^2)^{1/2}, \text{CaO}$  ; —  $(\text{MnO}^2)^2, \text{CaO}$  ; ce composé peut être employé de nouveau, et presque indéfiniment en se régénérant, dans la fabrication du chlore.

Cette belle invention de M. Weldon a été une véritable révolution dans la fabrication du chlorure de chaux ; elle a fait éprouver une diminution énorme au prix de revient de ce produit si utile à l'industrie.

*Procédé Deacon.* — Ce procédé est bien différent de ceux qui servent ordinairement à la préparation industrielle du chlore.

Il est basé sur la décomposition de l'acide chlorhydrique par l'oxygène atmosphérique, sous l'influence de certains corps divisés et poreux, tels que les oxydes de chrome, de fer, de cuivre, etc. :



Je m'étais occupé pendant longtemps de l'application à l'industrie de cette réaction bien connue des chimistes, et j'avais obtenu ainsi, d'une façon économique, du chlorure de chaux et du chlorate de potasse : dans un voyage en Angleterre, j'ai eu connaissance des belles expériences de M. Deacon ; je me suis empressé alors d'abandonner entièrement tous mes essais, reconnaissant que le chimiste anglais était beaucoup plus avancé que moi.

Dans des appareils très ingénieux et qui sont de l'invention de M. Deacon, l'acide chlorhydrique résultant de la décomposition du sel marin par l'acide sul-

furique, vient se rendre dans une chambre où se fait la décomposition de l'acide chlorhydrique par l'action de l'air atmosphérique : les gaz sont chauffés à une température qui convient à la réaction chimique ; ils passent sur des milliers de petites boules d'argile qui ont été imprégnées de sulfate de cuivre : ce sel, en se décomposant, produit de l'oxyde de cuivre qui facilite la décomposition chimique du gaz chlorhydrique par l'oxygène.

Toutes ces conditions indispensables pour la réussite de l'opération ont été étudiées avec un talent véritable et une grande persévérance par M. Deacon ; mais, comme cela arrive si souvent, M. Deacon est mort avant de connaître le succès, aujourd'hui complet, de sa découverte. Le gaz chlore qui sort de la chambre de réaction, est débarrassé, par un lavage, de l'acide chlorhydrique non décomposé qu'il contient ; il est desséché en passant dans des colonnes qui contiennent du chlorure de calcium ; il vient se rendre dans les chambres contenant de la chaux, où se produit le chlorure de chaux. Toutes les difficultés que présentait, il y a quelque temps encore, cette belle opération industrielle, paraissent aujourd'hui résolues.

On arrive donc ainsi, par la découverte de Deacon, à ce grand résultat, qui consiste à produire industriellement le chlore sans peroxyde de manganèse, et à recueillir tout le chlore de l'acide chlorhydrique, sans jeter dans l'air ou dans l'eau des rivières des résidus nuisibles à la salubrité.

*Brome, iode, sélénium.* — L'histoire chimique du brome et de l'iode a été calquée sur celle du chlore. Le chimiste très distingué, Courtois, qui a découvert l'iode, n'a jamais eu la réputation qu'il méritait. Cette découverte présentait cependant de grandes difficultés ; l'extraction de l'iode des eaux mères du salpêtre que Courtois traitait en grand, exigeait de la perspicacité et des connaissances de chimie très profondes.

J'ai dit déjà que le travail dans lequel Gay-Lussac a tracé l'histoire complète de l'iode et celle de ses composés est, par sa perfection, un des plus remarquables qu'on ait publiés en chimie.

On doit à M. Ditté des travaux intéressants sur l'acide iodique et les principaux iodates.

Le même chimiste a fait connaître un sulfure cristallisé de sélénium  $SSe$  : il a publié également des recherches importantes sur la vaporisation apparente du sélénium et du tellure et sur la dissociation de leurs composés hydrogénés.

Le *brome* a été découvert en 1826 par Balard, dans les eaux mères des marais saturés. Balard était fort jeune quand il fit cette découverte importante qui prouvait déjà tout le talent dont Balard a donné tant de preuves dans ses autres publications chimiques.

Balard a donc doté la chimie d'un de ses agents les plus précieux : les applications du brome se sont étendues à la médecine et à l'industrie : la découverte de ce corps simple fait donc époque dans l'histoire de la science.

*Fluor.* — C'est Ampère qui a le premier considéré le fluor comme un métal-loïde comparable au chlore, au brome et à l'iode.

Les idées d'Ampère sont acceptées par tous les chimistes.

L'acide appelé autrefois acide fluorique est considéré aujourd'hui comme un hydracide qu'on place à côté de l'acide chlorhydrique.

Les combinaisons de cet acide avec les bases, qui étaient appelées autrefois des fluates, sont devenues des fluorures.

Il existe cependant des différences marquées entre le fluor et les autres métalloïdes, tels que le chlore, le brome et l'iode, qui sont placés dans la même famille.

Le fluor ne se combine pas à l'oxygène, tandis qu'on connaît de nombreuses combinaisons de l'oxygène avec les autres métalloïdes.

Les hydracides forment difficilement des sels acides; l'acide fluorhydrique se combine, au contraire, avec tous les fluorures et produit des fluorhydrates de fluorures cristallisés et bien définis.

Les chlorures, bromures et iodures d'argent sont anhydres et insolubles dans l'eau; le fluorure d'argent est soluble dans l'eau, déliquescent et hydraté.

J'ai consacré plusieurs mois à des recherches difficiles qui avaient pour but d'isoler le fluor.

J'ai voulu d'abord répéter les expériences de H. Davy : le célèbre chimiste anglais avait annoncé qu'on pouvait isoler le fluor en décomposant le fluorure d'argent par le chlore sec.

Mes essais n'ont pas confirmé ceux de Davy; j'ai obtenu, en cristaux magnifiques, le fluorure d'argent; mais lorsque j'ai voulu le dessécher, même dans le vide et à la température ordinaire, l'eau de cristallisation du sel réagissant sur le fluorure d'argent, a dégagé de l'acide fluorhydrique en laissant de l'oxyde d'argent brun.

Après des essais de toute nature, je me suis arrêté à l'expérience suivante pour isoler le fluor :

J'ai fait fondre dans un creuset de platine, à une température très élevée, des fluorures anhydres et surtout le fluorure de calcium; je l'ai alors soumis à l'action d'une forte pile; sous l'influence du courant électrique j'ai vu le fluorure produire une vive effervescence, et le fil de platine correspondant au pôle positif s'est trouvé entièrement corrodé. Le corps qui agissait ainsi sur le platine ne pouvait être que le fluor : le platine qui se trouvait au pôle négatif s'était allié au calcium.

Je crois donc avoir réellement isolé le fluor; seulement les appareils pour recueillir ce métalloïde m'ont manqué; le fluor les attaque tous.

*Soufre.* — En parlant de l'isomérisie, de l'allotropie et du polymorphisme, j'ai déjà analysé les beaux travaux publiés sur les différents états du soufre dus à Ch. Sainte-Claire Deville, Dumas, Regnault, etc.

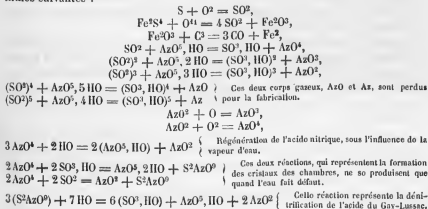
On sait que le soufre est un corps dimorphe et qu'il affecte un certain nombre d'états allotropiques : Regnault a constaté un fait important pour la théorie de l'allotropie, c'est que le soufre mou dégage de la chaleur lorsqu'il revient à l'état normal.

Tous les composés de soufre seront décrits dans notre ouvrage; mais comme l'acide sulfurique est le plus important de tous et qu'il est en même temps l'agent chimique le plus utile pour l'industrie, j'insisterai ici sur les découvertes qui se rapportent à cette belle fabrication.



*Grandes inventions faites dans la fabrication de l'acide sulfurique.* — Je rappellerai d'abord que cette fabrication est fondée sur des réactions compliquées que la chimie seule pouvait établir, c'est-à-dire la production facile de l'acide sulfureux, l'action de l'acide nitrique sur cet acide sulfureux, l'action de l'oxygène sur le bioxyde d'azote, l'action de l'eau sur l'acide nitreux qui change ce corps en bioxyde d'azote et en acide nitrique; la combinaison cristalline des composés nitreux et de l'acide sulfurique (cristaux des chambres); la solubilité des composés nitreux dans l'acide sulfurique et la décomposition de cet acide double par l'eau chaude (colonne Gay-Lussac); la décomposition de cet acide double par l'acide sulfureux (colonne Glower); l'action de l'acide azotique en excès et chaud qui donne de l'azote et du protoxyde d'azote (Fremy); la nécessité d'un appareil complémentaire pour changer le bioxyde d'azote en composé rutillant; le grillage des pyrites; l'utilisation des résidus de pyrites dans la fabrication de la fonte, etc.

On ne saurait trop rappeler que ces documents essentiels à la fabrication de l'acide sulfurique ont été donnés par la science; ils sont représentés par les formules suivantes :



Un fabricant habile doit connaître toutes ces réactions qui jouent un si grand rôle dans son industrie.

J'insisterai sur quelques-uns des faits qu'interprètent les formules précédentes.

Pendant longtemps l'acide sulfureux, qui est la base de la fabrication de l'acide sulfurique, a été obtenu exclusivement par la combustion du soufre; c'est aujourd'hui, par le grillage des pyrites, qu'on le produit dans presque toutes les fabriques d'acide sulfurique.

Cette belle invention industrielle est due à MM. Perret (de Lyon), qui ont employé, les premiers, des foyers dans lesquels la pyrite brûle seule; comme la pyrite est abondante en France, la découverte de MM. Perret a donc doté notre pays d'une richesse minérale de première importance et d'autant plus appréciée, qu'il n'existe pas en France de mine importante de soufre.

Le grillage de la pyrite a reçu de tels perfectionnements, que le résidu ne contient plus que quelques millièmes de soufre et qu'il est employé aujourd'hui

dans les hauts fourneaux comme minerai de fer; ce nouveau minerai est surtout apprécié dans la fabrication de l'acier Bessemer.

La pyrite, rejetée autrefois comme substance inutile, est donc devenue, grâce à la science, un minerai de soufre, un combustible et un minerai de fer.

La réaction finale de l'acide sulfureux en excès sur l'acide nitrique prouve que si la température des gaz est trop élevée, et si le composé nitreux fait défaut, il peut se produire, dans les chambres, du protoxyde d'azote et de l'azote, qui sont perdus pour le fabricant puisqu'ils ne peuvent plus régénérer de l'acide nitrique. C'est ce point important que j'ai fait ressortir dans le mémoire que j'ai publié sur la fabrication de l'acide sulfurique.

La colonne Gay-Lussac, qui a pour but d'absorber les gaz rutilants que l'on perdait autrefois et de les faire rentrer dans la fabrication, est un des plus grands perfectionnements qui aient été introduits dans la fabrication de l'acide sulfurique.

Cette invention de Gay-Lussac permet de fabriquer l'acide sulfurique avec un excès de composé nitreux et d'éviter les pertes de soufre; elle a fait baisser, dans une proportion considérable, la proportion de nitrate de soude consommé.

La colonne Glower est, comme la colonne Gay-Lussac, adoptée aujourd'hui dans toutes les fabriques d'acide sulfurique.

Dans cet appareil, M. Glower s'est proposé principalement de refroidir les gaz qui sortent du four de grillage et qui sont trop chauds pour être envoyés immédiatement dans les chambres, et d'utiliser cette chaleur de l'acide sulfureux pour évaporer, sans frais, l'acide sulfurique des chambres qui ne marquo que 53 degrés. Dans la colonne Glower, c'est l'acide sulfureux qui opère la dénitrification de l'acide sulfurique.

L'appareil additionnel, que j'ai proposé, est une petite chambre finale dans laquelle, avant de perdre les gaz dans les cheminées, on oxyde le bioxyde d'azote que la colonne de Gay-Lussac ne retient pas; les gaz rutilants peuvent alors se dissoudre dans l'acide sulfurique.

Cet appareil est le complément de la colonne Gay-Lussac.

*Nouveaux acides oxygénés du soufre.* — Des découvertes très intéressantes ont été faites dans ces dernières années sur les acides oxygénés de soufre.

M. Schützenberger a fait connaître, dans un très beau mémoire, un nouvel acide du soufre qu'il a décrit sous le nom d'acide hydrosulfureux, qui a pour formule  $S^2H^2O^4$ .

Cet acide prend naissance dans la réaction de l'hydrogène naissant soit sur l'acide sulfureux, soit sur les bisulfites.

Il est peu stable et possède des propriétés réductrices très énergiques, qui le font employer utilement en teinture et dans l'impression des étoffes.

On doit à M. Berthelot la découverte très importante de l'acide persulfurique, qui a pour formule  $S^2O^7$ .

On obtient cet acide pur et anhydre, en faisant agir l'effluve électrique, à forte tension, sur un mélange d'acide sulfureux et d'oxygène bien secs et employés à volumes égaux.

Cet acide est solide et cristallisable et ressemble à l'acide sulfurique anhydre;

il est peu stable et se décompose facilement, sous l'influence de l'eau, en oxygène et en acide sulfurique anhydre.

On a donné le nom d'acides *de la série thionique* à une série d'acides qui, dans leur composition, peuvent être considérés comme formés par de l'acide hyposulfurique sulfuré.

Ces acides remarquables sont représentés par les formules suivantes :

Acide thionique	$\text{S O}^5$	Inconnu.
— dithionique	$\text{S}^2\text{O}^5$	= Acide hyposulfurique.
— trithionique	$\text{S}^3\text{O}^5$	
— tetrathionique	$\text{S}^4\text{O}^5$	
— pentathionique	$\text{S}^5\text{O}^5$	

**Phosphore.** — J'ai déjà fait ressortir toute l'importance des travaux de Schrötter sur le phosphore rouge et amorphe; c'est certainement l'exemple le plus remarquable de l'allotropie dans les corps simples : le tableau suivant démontre toutes les différences qui séparent les deux états allotropiques du phosphore.

PHOSPHORE ROUGE.	PHOSPHORE ORDINAIRE.
Rouge écarlate.	Incolore.
Cristallise difficilement.	Cristallisable.
Ne fond pas, se transforme en phosphore ordinaire à 260°.	Fond à 44°,2.
Densité = 1,96.	Densité = 1,83.
Chaleur spécifique = 0,1698.	Chaleur spécifique = 0,1887.
Non phosphorescent.	Phosphorescent.
Insoluble dans le sulfure de carbone et les essences.	Très soluble dans ces liquides.
Inflammable au-dessus de 250°.	Inflammable vers 60°.
Difficilement attaqué par $\text{AzO}^5$ , $\text{HO}$ .	Attaqué vivement par cet acide.
Non vénéneux.	Poison violent.

Il résulte des beaux travaux de M. Lemoine, qui seront analysés dans notre ouvrage, que ces deux modifications allotropiques du phosphore paraissent, dans certains cas, former des composés spéciaux.

Lorsque j'ai parlé de la polyatomicité des acides, j'ai exposé les grandes découvertes de Graham sur les modifications que l'acide phosphorique hydraté éprouve lorsqu'on lui enlève l'eau qu'il contient, et j'ai fait ressortir toute l'influence que ces beaux travaux du célèbre chimiste anglais ont exercée sur les progrès de la chimie : je ne reviendrai donc pas ici sur ces travaux.

M. Paul Thenard a découvert, dans un travail très remarquable, un phosphure d'hydrogène liquide, qui a pour formule  $\text{PhH}^2$ , en décomposant par l'eau le phosphure de calcium :



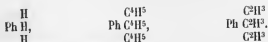
Le phosphure liquide a été condensé et recueilli dans un récipient convenablement refroidi.

Le phosphure liquide est un des corps les plus inflammables qu'on connaisse ; mis au contact de l'air, il brûle avec une flamme éclatante ; cette propriété rendait son étude bien difficile.

Exposé à la lumière il se transforme en phosphure d'hydrogène gazeux et en phosphure solide :



Le phosphure d'hydrogène  $\text{PhH}^3$  peut, comme l'ammoniaque,  $\text{AzH}^3$ , donner des bases dans lesquelles les trois équivalents d'hydrogène sont remplacés successivement par trois équivalents de radicaux alcooliques :



M. Paul Thenard fit la découverte de ces curieux composés, en traitant le phosphure de calcium par des chlorures de radicaux alcooliques.

MM. Cahours et Hofmann ont fait connaître une méthode générale qui permet d'obtenir facilement des bases dérivées de l'hydrogène phosphoré gazeux  $\text{PhH}^3$  et de l'hydrogène arséniqué  $\text{AsH}^3$ .

*Carbone, silicium et bore.* — Presque toutes les découvertes faites sur le carbone et ses composés appartiennent aux phénomènes de la chimie organique.

C'est donc en traitant de la chimie organique, et surtout des carbures d'hydrogène, que je parlerai des faits nouveaux qui se rapportent au carbone.

Je dois cependant rappeler ici le mémoire important dans lequel M. Dumas et Stas ont déterminé avec une exactitude rigoureuse le véritable équivalent du carbone.

**SILICIUM.** — Le silicium amorphe qui a été entrevu par Thenard et Gay-Lussac a été isolé par Berzélius en 1808.

Le silicium cristallisé a été obtenu pour la première fois par M. H. Sainte-Claire Deville.

Berzélius a produit le silicium amorphe en décomposant, par du potassium, le fluorure double de silicium et de potassium.

M. Deville l'obtient en faisant passer du chlorure de silicium sur du sodium fondu.

M. Deville a préparé le silicium graphitoïde en fondant, à la température de fusion de l'argent, de l'aluminium avec trente fois son poids de fluorure double de silicium et de potassium.

MM. H. Deville et Caron ont obtenu du silicium cristallisé en octaèdres réguliers (diamant de silicium), en projetant dans un creuset de terre, chauffé au rouge, un mélange de 3 parties d'hydrofluosilicate de potasse sec, de 1 partie de zinc en grenailles et 1 partie de sodium ; après la fusion du mélange et son refroidissement, on trouve dans le creuset un culot de zinc qui est imprégné, dans toute sa masse, de longs cristaux de silicium.

M. H. Deville a encore produit le silicium cristallisé en décomposant le chlorure de silicium par l'aluminium.

Cette cristallisation du silicium, décrite dans les mémoires de M. H. Deville, est un fait considérable en chimie; il établit l'analogie chimique qui existe entre le carbone et le silicium.

Ce rapprochement des deux corps a été confirmé récemment par les belles découvertes de M. Friedel, qui est arrivé à produire des substances organiques dans lesquelles le silicium remplace le carbone.

Les combinaisons du silicium avec les autres corps ont donné lieu, dans ces derniers temps, à des découvertes importantes.

La silice cristallisée, c'est-à-dire le quartz, a été reproduite artificiellement d'abord par M. Daubrée, en décomposant par l'eau, soit le chlorure de silicium, soit des silicates multiples tels que les verres.

M. Friedel a obtenu aussi le quartz en soumettant à une forte chaleur et à une pression considérable l'hydrate de silice en dissolution dans l'acide chlorhydrique.

On a produit deux oxydes de silicium : le sesquioxyde  $\text{Si}^2\text{O}^3, 11\text{O}$ , découvert par MM. Wöhler et Buff, en décomposant par l'eau le sesqui-iodure de silicium ou la vapeur de silicichloroforme; le protoxyde de silicium  $\text{Si}^2\text{O}^2, 11\text{O}$  a été obtenu en décomposant par l'eau le sous-chlorure de silicium.

Le siliciure d'hydrogène ou hydrogène silicié a été découvert en 1858 par MM. Wöhler et Buff, en décomposant par l'acide chlorhydrique le siliciure de magnésium.

MM. Friedel et Ladenburg, qui ont publié des travaux si nombreux et si importants sur les combinaisons organiques du silicium, ont obtenu le siliciure d'hydrogène dans un état de pureté absolue, par l'action du sodium sur l'éther silicifornique.

Lorsque l'hydrogène silicié est mélangé d'hydrogène, il est spontanément inflammable à l'air, comme le phosphore d'hydrogène liquide découvert par M. Paul Thenard; il produit, en brûlant dans l'air, des fumées blanches de silice.

J'ai décrit dans un mémoire sur les sulfures décomposables par l'eau, une méthode qui permet de produire très facilement ces composés remarquables et par conséquent le sulfure de silicium.

Ce procédé consiste, pour la préparation du sulfure de silicium, à faire passer au rouge du sulfure de carbone sur un mélange de silice et de charbon.

On obtient dans ce cas un sulfure de silicium cristallisé en longues aiguilles blanches qui, dans son contact avec l'eau, donne de la silice et de l'acide sulfhydrique :



Ce qui rend cette réaction intéressante, c'est que le sulfure de silicium, en se décomposant dans l'eau, donne de l'hydrogène sulfuré et de la silice qui reste en dissolution dans le liquide.

La décomposition du sulfure de silicium par l'eau pourrait donc expliquer la formation de certaines eaux minérales sulfureuses et même les phénomènes de silicatisation des végétaux.

Le sulfure de silicium joue aussi un rôle important dans les opérations métal-

lurgiques : j'ai admis son existence dans les laitiers et dans certaines fontes ; l'action du silicium sur le fer peut souvent être comparée à celle du carbone.

**BORE.** — J'ai dit que le bore avait été isolé par Gay-Lussac et Thenard, en décomposant l'acide borique par du potassium.

Depuis les beaux travaux de MM. H. Deville et Wöhler, on connaît le bore sous trois états : l'état amorphe, l'état graphitoïde et l'état adamantin. Ces trois états allotropiques du bore rapprochent ce corps du silicium et du carbone.

Le bore amorphe se prépare très facilement en jetant dans un creuset de fonte, bien rouge, un mélange de 100 grammes d'acide borique anhydre en poudre et de 60 grammes de sodium ; la masse est fondue avec 50 grammes de sel marin ; on isole le bore en reprenant le produit par de l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique.

Le bore graphitoïde s'obtient en chauffant au rouge, pendant une demi-heure, 8 parties de fluorure double de potassium et de bore, 7 parties de chlorure de sodium, 9 parties de chlorure de potassium et 5 parties d'aluminium ; la masse refroidie, traitée ensuite par un mélange d'acides chlorhydrique et fluorhydrique, laisse le bore à l'état graphitoïde.

Le bore adamantin correspond au diamant par quelques-unes de ses propriétés ; il cristallise comme lui en octaèdres réguliers et transparents ; il a presque sa dureté ; sa densité est de 2,68 ; soumis à l'action d'une pile énergique, il se gonfle comme le carbone avant de brûler.

Ce corps se prépare en décomposant, à la température du rouge blanc, l'acide borique fondu, par l'aluminium.

J'ai produit le sulfure de bore, qui est, comme le sulfure de silicium, décomposable par l'eau, en suivant la méthode générale que j'ai décrite et qui consiste à décomposer au rouge un mélange d'acide borique et de charbon par du sulfure de carbone.

## DÉCOUVERTES RÉCENTES RELATIVES AUX MÉTAUX.

En parlant des métaux, je répéterai ce que j'ai dit précédemment à l'occasion des métalloïdes : je n'ai pas la pensée de décrire ici toutes les découvertes qui ont été faites récemment sur les métaux : je veux seulement montrer, par quelques citations, que la chimie minérale n'a pas été abandonnée, comme on le dit trop souvent, et que, dans ces dernières années, elle a donné lieu à des recherches très importantes.

*Définition et classification des métaux.* — La distinction des corps simples en métalloïdes et en métaux, qui est admise dans l'enseignement, peut être contestée.

On dit ordinairement qu'un métal est un corps simple qui, en se combinant à l'oxygène, forme des bases, tandis que cette propriété n'appartient pas aux métalloïdes.

Si la plupart des corps simples peuvent être rangés sans hésitation, d'après ce

principe, dans l'une ou l'autre de ces catégories, il en est quelques-uns qui, par leurs propriétés chimiques, viennent servir en quelque sorte de transition entre ces deux classes et rendre insensible le passage de l'une à l'autre.

Ainsi, à côté du phosphore et de l'arsenic, qui sont des métalloïdes bien caractérisés, vient se placer l'antimoine, qui s'en rapproche par quelques-unes de ses propriétés, et qui, pour d'autres caractères, ressemble aux métaux : il en est de même de l'osmium, que l'on peut considérer comme le métalloïde de la mine de platine, et qui, sous certains côtés, rappelle beaucoup les autres métaux que l'on trouve à côté du platine.

De pareils faits se trouvent, du reste, dans toutes les classifications scientifiques que l'on nomme *naturelles* et qui cependant sont toujours *artificielles*. Les lignes de démarcation qui servent à séparer les différents corps sont bien difficiles à poser : c'est souvent notre ignorance qui nous les fait admettre ; une étude plus complète les efface.

Pendant longtemps on a exclusivement adopté en France la classification des métaux proposée par Thenard, qui était basée sur l'affinité des métaux pour l'oxygène.

J'ai parlé précédemment de la classification électro-chimique de Berzélius.

Adoptant, dans mes cours, le principe émis par Ampère, je classe les métaux en les réunissant, autant que possible, en groupes fondés sur les ressemblances que ces corps offrent entre eux au point de vue de leurs réactions, et aussi sur les propriétés que présentent leurs principaux composés, tels que les oxydes, les sulfures, les sels ; je tiens compte également, dans cette classification, de l'affinité des métaux pour l'oxygène.

J'arrive ainsi à réunir en familles un certain nombre de métaux qui présentent entre eux des analogies incontestables ; mais je n'hésite pas à reconnaître qu'il existe des métaux qui sont jusqu'à présent *inclassables* et qu'il faut étudier à l'état isolé.

Je citerai ici quelques-uns de ces groupes qui constituent de véritables familles :

Potassium, Sodium, Lithium, Cæsium,	Tungstène, Molybdène, Vanadium.
Rubidium.	Plomb, Bismuth.
Calcium, Baryum, Strontium.	Antimoine, Étain.
Aluminium et les autres métaux terreux.	Cuivre, Mercure, Argent.
Fer, Manganèse, Chrome.	Osmium, Ruthénium.
Nickel, Cobalt.	Platine, Iridium.

Il ne faut pas chercher à pousser trop loin cette classification des corps simples en familles, car, même pour les métalloïdes, on arriverait à des rapprochements que la science désavouerait.

La difficulté que présentent de pareilles classifications, tient toujours, d'une part, à l'insuffisance des recherches qui mettent les propriétés des corps en évidence, et de l'autre, à l'importance toujours contestable qu'il faut attacher aux caractères que l'on consulte.

MM. Dumas, Mendelejeff et Lecoq de Boisbandran ont présenté, sur la classification des métaux, des considérations théoriques du plus grand intérêt, que nous exposerons dans le cours de cet ouvrage.

## OXYDES MÉTALLIQUES.

La classification des oxydes résume une partie des travaux publiés sur cette classe de composés.

Les oxydes ont été partagés en cinq groupes : oxydes basiques, oxydes acides (acides métalliques), oxydes neutres ou indifférents, oxydes salins (oxydes doubles que l'on assimile aux sels), oxydes acido-basiques (oxydes qui agissent tantôt comme des bases, tantôt comme des acides).

Des découvertes innombrables et souvent très importantes ont été faites sur cette branche de la chimie.

Elles ont eu pour but, soit de signaler des oxydes nouveaux, soit de décider à quels groupes les oxydes doivent appartenir.

Dans mes travaux sur les acides métalliques et sur les hydrates, je me suis proposé de prouver que la classe des acides métalliques était beaucoup plus nombreuse qu'on ne le pensait ; j'ai démontré que des corps considérés autrefois comme indifférents étaient de véritables acides métalliques.

## SULFURES MÉTALLIQUES.

Les travaux classiques de Berzélius sur les sulfures ont établi une analogie incontestable entre les oxydes et les sulfures : ce fait est capital ; il domine tous ceux qui ont été découverts sur cette partie de la chimie minérale.

Aussi, depuis les publications du grand chimiste suédois, nous classons toujours les sulfures de la façon suivante, qui rappelle celle que l'on a suivie pour les oxydes : sulfures basiques, sulfures acides, sulfures indifférents, sulfures salins (sulfosels), sulfures acido-basiques.

Les monosulfures, les polysulfures, les sulphydrates de sulfures seront décrits avec détail dans notre *Encyclopédie* : leur importance peut être comparée à celle des oxydes.

## GÉNÉRALITÉS SUR LES SELS.

Je n'insisterai pas ici sur les découvertes si nombreuses et si intéressantes relatives aux composés salins, parce qu'elles seront analysées complètement dans notre ouvrage : cependant quelques-unes doivent être signalées ici ; elles se rapportent à la constitution générale des sels.

Berzélius a donné le nom de sels *haloïdes* aux composés binaires qui résultent de la combinaison des bases avec les hydracides : tels sont les chlorures, les bromures, les iodures, les fluorures, les cyanures, les sulfures.

En étendant aux chlorures doubles ses idées relatives aux sulfures, il a admis que certains chlorures doubles pouvaient être considérés comme résultant de la combinaison d'une chlorobase, comme le chlorure de potassium, avec un chloracide tel que le bichlorure de platine : il a donné à ces composés le nom de *chlorosels*.

Il existe des sels neutres, acides et basiques. On a décrit également des sels qui sont formés par deux bases différentes, tels que les émétiques, et des sels



qui contiennent deux radicaux différents, tels que les nitro-sulfates de Pelouze qui ont pour composition :



En faisant agir différentes proportions d'acide sulfureux sur les azotites, j'ai produit une série nouvelle de sels que j'ai nommés *sulfazotés*, que l'on peut considérer comme formés par les acides suivants :

$\text{SO}^2, \text{AzO}^3, 3 \text{HO}$	
$2 \text{SO}^2, \text{AzO}^3, 3 \text{HO}$	
$3 \text{SO}^2, \text{AzO}^3, 2 \text{HO}$	Acide sulfazoteux.
$4 \text{SO}^2, \text{AzO}^3, 3 \text{HO}$	Acide sulfazique.
$5 \text{SO}^2, \text{AzO}^3, 3 \text{HO}$	Acide sulfazotique.
$6 \text{SO}^2, \text{AzO}^3, 3 \text{HO}$	
$7 \text{SO}^2, \text{AzO}^3, 2 \text{HO}$	
$8 \text{SO}^2, \text{AzO}^3, 3 \text{HO}$	Acide sulfammonique.

Les sels sulfazotés sont très intéressants et possèdent la mobilité des corps organiques.

Dans mes recherches sur les acides sulfazotés, j'ai insisté sur l'intérêt que présente l'étude des acides formés par deux radicaux différents : elle ouvre dans la science une voie nouvelle et féconde, car les acides étudiés jusqu'à présent sont ceux qui ne contiennent qu'un seul radical.

On doit aussi à MM. Cloëz et Bouquet la découverte importante d'une série de sels dans lesquels l'acide est formé par la combinaison de l'oxygène avec le soufre et l'arsenic.

#### ACTION DE L'EAU SUR LES SELS.

L'action que l'eau exerce sur les sels a donné lieu à des découvertes de première importance.

Je citerai d'abord toutes les recherches relatives à la solubilité des sels, ainsi que les études sur la *saturation* et la *sursaturation des liqueurs salines*.

On sait aujourd'hui que l'eau saturée d'un sel peut en dissoudre un autre : l'eau saturée de nitrate de potasse peut dissoudre du sel marin ; de là des procédés de purification, par le *clairçage*. De nombreuses opérations industrielles et des méthodes analytiques sont fondées sur ces phénomènes.

Les liqueurs saturées à chaud donnent, par le refroidissement, des sels cristallisés.

Cependant il arrive parfois, lorsque le liquide n'est pas en contact avec un excès de sel, que le refroidissement de la liqueur saturée ne produit pas la cristallisation du sel : on dit alors que la liqueur saline est *sursaturée* ; elle peut rester un temps plus ou moins long sans déposer des cristaux. Des causes diverses détruisent le phénomène de la sursaturation et principalement, comme M. Gernez l'a reconnu, la présence d'un sel solide identique à celui qui est en dissolution ou même simplement isomorphe avec lui.

Nous décrirons avec détail les travaux qui ont été publiés dans ces dernières années sur la sursaturation des dissolutions salines, et surtout les recherches si remarquables dues à M. Gernez.

L'eau agit quelquefois sur les sels en les décomposant : dans ce cas, la molé-

cule saline se dédouble en sel acide ou basique qui se précipite, tandis que la partie complémentaire du sel reste en dissolution.

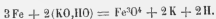
Ces phénomènes, examinés d'abord par M. Chevreul, ont été étudiés d'une manière générale par M. Ditte.

#### POTASSIUM.

Des découvertes importantes sur la préparation du potassium ont été faites depuis 1807, c'est-à-dire depuis la découverte de ce métal par H. Davy.

On sait que le procédé de Davy, qui ne donnait qu'une petite quantité de potassium, a été remplacé d'abord par celui de Gay-Lussac et Thenard, dans lequel l'hydrate de potasse fondu est décomposé par le fer.

Pendant longtemps cette réaction a été représentée par la formule suivante :



Mais M. H. Deville ayant reconnu que, dans cette expérience, la surface du fer est à peine altérée, attribue la décomposition de l'hydrate alcalin à un phénomène de dissociation : c'est ainsi que la théorie de la préparation du potassium, fondée sur l'oxydation du fer, a été modifiée.

Le procédé qui sert aujourd'hui à préparer le potassium est celui de Brünner, dans lequel le carbonate de potasse est décomposé par du charbon.

M. H. Deville a proposé, dans cette préparation, comme dans celle du sodium, d'ajouter du carbonate de chaux à la masse qui empêche le charbon de se séparer du mélange et de venir surnager le carbonate de potasse en fusion.

L'équivalent du potassium, qui avait été déterminé par différents chimistes, a été soumis, par M. Stas, à un contrôle rigoureux. L'éminent chimiste de Bruxelles, voulant rechercher si la loi de Proust était réelle, a publié en 1860 une série de recherches sur les équivalents de plusieurs corps simples, tels que le potassium, le sodium, le soufre, le chlore, l'argent, l'azote, le plomb ; il a résumé ses beaux travaux dans les conclusions suivantes : « On doit considérer la loi de Proust comme une pure illusion et regarder les corps indécomposés de notre globe comme des êtres distincts, n'ayant aucun rapport simple de poids entre eux. »

#### CHLORURE DE POTASSIUM.

Ce sel n'avait autrefois que peu d'importance ; il en a acquis une considérable en raison de ses applications industrielles : c'est lui qui sert actuellement à préparer presque tous les autres sels de potasse.

Balard l'avait retiré, avec économie, des eaux mères des marais salants.

On l'extrait aujourd'hui d'un minéral nommé *Carnallite* qui constitue de puissants gisements près de Stassfurt, en Prusse. Ce minéral est formé principalement de chlorures de potassium, de sodium, de magnésium et de sulfate de magnésie : ces gisements proviennent du dessèchement d'un lac salé alimenté autrefois par l'eau de la mer.

Ce chlorure de potassium sert à préparer le salpêtre; dans ce but, on le fait réagir à chaud, par double décomposition, sur le nitrate de soude :



Il est, en outre, employé à produire du carbonate de potasse, en le décomposant, comme on le fait pour le chlorure de sodium, dans la préparation du carbonate de soude par la méthode de Leblanc.

C'est également le chlorure de potassium qui sert à transformer en chlorate de potasse, le chlorate de chaux que l'on obtient en faisant passer du chlore dans un lait de chaux :



#### THÉORIE DE LA NITRIFICATION.

Le nitre se trouve tout formé dans les matériaux salpêtrés : on le rencontre en abondance dans certains terrains ; il existe dans plusieurs plantes ; on le produit dans les *nitrières artificielles* en exposant à l'air, sous l'influence des corps divisés, du carbonate de potasse, des sels ammoniacaux et des matières organiques en décomposition.

Plusieurs chimistes se sont occupés de la théorie de la nitrification ; elle laisse aujourd'hui bien peu d'incertitudes : je résumerai ici les observations qui me paraissent rendre compte de la production du salpêtre.

Je rappellerai d'abord les observations de Cavendish, qui démontrent que le nitrate de potasse prend naissance toutes les fois que l'air est soumis à des décharges électriques, en présence d'une dissolution de potasse libre ou carbonatée.

Les remarquables recherches de M. Kuhlmann prouvent que, sous l'influence de l'oxygène et d'un corps divisé comme la mousse de platine, l'ammoniaque se change en acide nitrique ; cet acide, en présence du carbonate de potasse, forme alors du salpêtre.

Pour se rendre compte de la production du salpêtre soit dans le sol, soit dans les matériaux salpêtrés ou dans les nitrières artificielles, il faut se rappeler ce fait si curieux, constaté par Th. de Saussure, c'est que dans certains cas, des substances organiques en décomposition, telles que celles qui se trouvent dans le fumier, agissent sur les mélanges gazeux, à la manière de la mousse de platine, et peuvent déterminer la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène pour former de l'eau : ces substances peuvent également faire agir l'oxygène sur l'ammoniaque pour former de l'acide nitrique :



On sait que, d'après MM. Cloëz et Guignet et aussi d'après M. Paul Thenard, les matières organiques azotées soumises à l'action des corps oxydants produisent de l'acide nitrique.

En outre, M. Dehérain a prouvé que l'azote de l'air peut être absorbé dans certaines circonstances de décomposition des corps organiques et concourir probablement à la formation du nitre.

Comme dans toute combustion lente ou vive qui se produit à l'air, il se forme toujours de l'acide nitrique, on peut admettre la formation de cet acide et, par conséquent, celle du nitre, dans les combustions, dans la suroxydation des oxydes pendant la décomposition des roches, et aussi pendant la sulfatation de la pyrite.

En rapprochant, les unes des autres, toutes les réactions qui produisent l'acide nitrique, on peut donc résumer dans les termes suivants la théorie de la nitrification :

La production de l'acide nitrique par la combinaison directe des deux éléments de l'air se réalise d'abord dans les circonstances les plus variées.

L'acide nitrique peut ensuite prendre naissance par l'oxydation des corps organiques azotés.

Mais le mode de formation le plus fréquent de l'acide nitrique résulte de l'oxydation de l'ammoniaque.

L'ammoniaque provient de la putréfaction des substances organiques azotées. Cette ammoniaque est oxydée alors par l'air atmosphérique, sous la double influence du fumier qui agit non seulement comme un corps donnant de l'ammoniaque et de la potasse, mais qui se comporte comme de la mousse de platine, ou qui exerce la même influence que l'électrode électrique :



Enfin, il résulte d'un travail récent et très important publié par MM. Schlœsing et Muntz, que la nitrification serait produite par un ferment spécial contenu dans le terreau et qui serait le *ferment nitrique*.

C'est ainsi que la science est arrivée à expliquer la formation du nitre.

#### CARBONATE DE POTASSE.

De grands perfectionnements ont été introduits dans la préparation industrielle du carbonate de potasse.

Autrefois on retirait ce sel des cendres; aujourd'hui on l'extrait des salins de betteraves, d'après les précieuses indications de M. Dubrunfant.

M. Maumené a obtenu du carbonate de potasse très pur en calcinant le sel de potasse qui se trouve dans le suint des laines.

La méthode la plus économique pour la fabrication du carbonate de potasse, consiste à transformer le chlorure de potassium en sulfate de potasse et à produire ensuite du carbonate de potasse par un procédé calqué sur celui que Leblanc a découvert pour la fabrication de la soude artificielle.

#### SILICATE DE POTASSE.

Le silicate de soude et le silicate de potasse sont fabriqués en grand: ils peuvent être employés pour durcir le plâtre et le carbonate de chaux, pour empêcher les tissus et les bois de brûler avec flamme et par conséquent de communiquer l'incendie; ils entrent dans la composition de certains ciments.

Ces sels sont introduits frauduleusement dans la composition des savons communs.

#### SODIUM.

Les principaux perfectionnements relatifs à la préparation industrielle du sodium sont dus à M. H. Deville; ils consistent à remplacer le mélange proposé par Brüner, par le suivant : 100 parties de carbonate de soude, 45 parties de houille et 15 parties de craie, et à faire usage des récipients Donny et Mareska.

Grâce à ces perfectionnements, le kilogramme de sodium qui, au commencement du siècle, valait 10 000 fr., revient aujourd'hui à 9 fr. 50 : M. H. Deville ayant ainsi créé la métallurgie du sodium, a pu employer ce métal alcalin dans l'extraction de plusieurs autres métaux et surtout dans celle de l'aluminium.

#### SEL MARIN, SULFATE DE SOUDE ET CARBONATE DE SOUDE.

La grande industrie chimique repose entièrement sur l'utilisation du chlorure de sodium, sur son extraction économique et sa transformation en sulfate, en carbonate de soude, et en soude caustique.

Des découvertes considérables ont été faites sur cette partie de la chimie industrielle; elles sont toutes sorties du laboratoire des chimistes qui ont bien rarement tiré quelque avantage des richesses incalculables qu'ils donnaient à l'industrie.

Je dirai d'abord que plusieurs ingénieurs éminents en perfectionnant, soit l'extraction du sel contenu dans l'eau de la mer, soit l'exploitation du sel gemme, sont arrivés à donner à l'industrie chimique le sel à des prix très réduits.

Ce sel marin a été ensuite décomposé par l'acide sulfurique, dans les fours les plus divers, de manière à produire très économiquement de l'acide chlorhydrique et du sulfate de soude.

Les perfectionnements introduits dans ce genre de fabrication ont porté principalement sur l'économie de combustible et de main-d'œuvre du four de décomposition, sur l'intimité du mélange d'acide et de sel, et sur la condensation plus ou moins complète de l'acide chlorhydrique qui résulte de la décomposition du sel.

Certaines industries, comme celle du verre à glaces, exigent que le sulfate de soude ne soit pas sensiblement ferrugineux; on s'est donc attaché, dans ce genre de fabrication, en évitant les outils en fer, en opérant dans des cuvettes de plomb, en employant des outils de bois, en faisant usage d'acide sulfurique peu ferrugineux, à produire du sulfate de soude qui ne contient pas sensiblement de fer.

De tous les perfectionnements introduits dans la fabrication du sulfate de soude, je n'en connais pas de plus important et de plus ingénieux que celui qui est dû à M. Hargreaves.

*Procédé Hargreaves.* — Au lieu de fabriquer du sulfate de soude avec de l'acide sulfurique et du sel marin, M. Hargreaves produit le sulfate de soude en

soumettant le sel marin à l'action de l'acide sulfureux, de l'air et de la vapeur d'eau :



M. Hargreaves utilise donc directement, dans cette fabrication, l'acide sulfureux, tel qu'il sort des fours à pyrite, et il évite tous les frais qu'entraîne la production de l'acide sulfurique, tels que la construction des chambres de plomb, et l'emploi du nitrate de soude.

Il se forme dans l'appareil Hargreaves de l'acide chlorhydrique que l'on condense par les méthodes ordinaires, et du sulfate de soude.

Comme dans toutes les découvertes industrielles, M. Hargreaves a éprouvé les plus grandes difficultés pour rendre pratique sa belle invention ; mais à force d'habileté et de patience, le problème est aujourd'hui résolu : j'ai suivi l'opération ; j'ai récolté moi-même du sulfate de soude produit dans le four Hargreaves, et j'affirme que la décomposition se fait avec une telle netteté, que je n'ai plus trouvé de traces de sel non décomposé, dans le sulfate de soude obtenu par cette nouvelle méthode.

L'inventeur croit que ce procédé est plus économique que l'ancien ; à cet égard la pratique industrielle pourra seule se prononcer. .

#### CARBONATE DE SOUDE.

Les inventions industrielles auxquelles le carbonate de soude a donné lieu sont de première importance : pour en donner une idée générale, je reproduirai ici quelques-uns des faits que j'ai cités, lorsque j'avais l'honneur de présider, au Congrès de Paris, l'Association française pour l'avancement des sciences.

Le 25 septembre 1791, sur le rapport de Darcet, de Desmarcts et de Servièrès, Leblanc obtenait un brevet d'invention pour la fabrication de la soude artificielle.

Son procédé consiste à calciner, dans un four à réverbère, un mélange de sulfate de soude, de carbonate de chaux et de charbon, et à séparer, par le lessivage, le sulfure de calcium, qui est insoluble, du carbonate de soude, qui est soluble.

La grande découverte qui avait été demandée à la science par l'Académie se trouvait ainsi réalisée d'une façon si complète, qu'elle est entrée immédiatement dans l'application et qu'elle y est restée *telle que l'inventeur l'a conçue*.

Le procédé de Leblanc est pratiqué aujourd'hui dans tous les pays ; c'est autour de lui que pivotent les autres industries chimiques ; il a procuré aux fabricants des bénéfices incalculables ; il produit en effet annuellement plus de trois cents millions de kilogrammes de soude artificielle.

Quels sont les avantages que Leblanc a retirés de sa belle invention ?

En 1792, au moment où la France, attaquée de tous côtés, se trouvait privée des produits utiles à son industrie, le Comité de salut public fit un appel au patriotisme des fabricants de soude, leur demandant de renoncer à leurs secrets et

de faire connaître leurs modes de fabrication à une commission composée de Lelièvre, Pelletier, Giraud et Darcet.

Dans cette circonstance, il faut le dire à l'honneur de notre pays, les fabricants français n'hésitèrent pas à faire l'abandon de leurs intérêts, et Leblanc, toujours animé de sentiments généreux, fut un des premiers à mettre dans le domaine public les secrets de sa fabrication.

Parmi les nombreux mémoires qui furent présentés, la commission en distingua six.

Quelques inventeurs, prenant pour base les phénomènes découverts par Scheele, tels que l'action de la litharge ou celle du fer sur une dissolution de chlorure de sodium, obtenaient de la soude par voie humide.

D'autres décomposaient le sulfate de soude par le charbon, confondant souvent le sulfure de sodium avec la soude.

Malherbe et Athenas produisaient de la soude soit en décomposant le sulfure de sodium par le fer, soit en faisant agir à haute température l'air et l'eau sur un mélange de sel et de sulfate de fer.

Carny obtenait l'alcali en exposant à l'air un mélange de sel et de chaux.

Parmi tous ces procédés, celui de Leblanc fut seul considéré comme pratique par la commission, et recommandé aux industriels.

Leblanc abandonnait donc à son pays l'industrie qu'il avait créée; mais, hélas! il ne devait pas même avoir la satisfaction d'assister au succès de sa découverte.

En 1793, la fabrique qu'il avait fondée à Saint-Denis, rentrant dans les biens du duc d'Orléans, fut mise sous le séquestre et se trouva arrêtée après quelques mois de marche.

Plus tard elle lui fut rendue; mais le pauvre inventeur, soutenu cependant par la Société d'encouragement, ne put arriver à réaliser des capitaux suffisants pour mettre sérieusement son usine en activité.

A bout de ressources, Leblanc perdit courage et mourut dans la détresse, à l'âge de cinquante-trois ans.

Telle est l'histoire abrégée de l'invention de la soude artificielle.

Lorsqu'on songe aux services immenses que Leblanc a rendus à l'industrie et à sa fin si malheureuse et si triste, n'avons-nous pas le droit de dire, avec un sentiment d'orgueil, que la science, elle aussi, a ses héros et ses martyrs?

Mais les éloges que je viens de donner à la belle invention industrielle du siècle dernier ne doivent pas me faire oublier les services que la chimie moderne a rendus à l'industrie.

La science ne se repose et ne s'arrête jamais; elle ne pense qu'au progrès et même elle n'examine pas si les découvertes récentes ne porteront pas un certain préjudice à ceux qui exploitaient les anciennes; c'est le fait qu'exprimait devant moi un fabricant de produits chimiques: oubliant que c'était à la science qu'il devait son immense fortune, il maudissait les savants et particulièrement les chimistes qui, par leurs inventions trop rapides, ne lui laissaient pas le temps, disait-il, d'user ses appareils.

Eh bien! suivant leur habitude incorrigible, les chimistes n'ont pas laissé de repos aux fabricants de soude artificielle, et le procédé de Leblanc se trouve au-

jourd'hui en présence d'un concurrent redoutable : je veux parler de la soude à l'ammoniaque.

Deux savants éminents, deux anciens élèves de l'École polytechnique, MM. Schlœsing et Rolland, sont arrivés les premiers à produire d'une manière régulière et industrielle la soude artificielle, par une méthode bien différente de celle que Leblanc avait suivie.

Persuadés que la France pourrait un jour, dans la fabrication de la soude artificielle qui consomme une quantité considérable de combustible, être dépassée par les pays qui extraient la houille à prix moins élevé qu'elle, les deux ingénieurs français ont cherché un mode de production de soude basé sur la voie humide, c'est-à-dire sur les réactions qui consomment peu de combustible.

Prenant pour base les travaux de Berthollet et s'appuyant sur des faits acquis déjà à la science, MM. Schlœsing et Rolland firent agir, au sein de l'eau, le bicarbonate d'ammoniaque sur le sel marin.

Par double échange il se forme du bicarbonate de soude peu soluble qui se précipite et du sel ammoniac qui reste en dissolution; ce bicarbonate de soude, soumis à la calcination, donne de la soude artificielle et de l'acide carbonique qui sert aux opérations suivantes; quant au sel ammoniac, il est décomposé par la chaux en régénérant de l'ammoniaque qui rentre dans la fabrication; il reste du chlorure de calcium qui est rejeté.

Le principe de la nouvelle fabrication était trouvé, mais il fallait le mettre en pratique et résoudre, dans la disposition des appareils, plusieurs questions délicates; ces difficultés ne pouvaient pas arrêter des ingénieurs aussi distingués que MM. Rolland et Schlœsing.

Les inventeurs installèrent à Puteaux une fabrique de soude artificielle, basée sur leurs travaux, et arrivèrent à produire par mois plus de 25 000 kilogrammes de carbonate de soude.

Mais, nous le savons, les savants travaillent pour les autres; ils tirent bien rarement quelque profit de leurs découvertes, et ce que j'ai dit de Leblanc s'applique aux ingénieurs français qui se proposaient de produire la soude par voie humide.

La fabrique naissante rencontra des difficultés de différentes natures; elle ne put résister aux exigences du fisc qui, à cette époque, percevait un droit sur la totalité du sel marin entré dans l'usine, tandis qu'un tiers du sel mis en œuvre n'était pas décomposé.

Dans de pareilles conditions la nouvelle industrie n'était pas viable et la fabrique de Puteaux fut arrêtée; c'est ainsi qu'une des plus belles découvertes industrielles de ce siècle fut paralysée dès son début.

MM. Schlœsing et Rolland, se conduisant dans cette circonstance en véritables savants, voulurent être utiles aux autres et préparer, pour leurs successeurs, le succès qui leur échappait. Dans un travail admirable ils firent connaître tous les détails de leurs opérations et de leurs machines.

Plus tard, un habile ingénieur belge, M. Solvay, reprit la question et installa son usine aux environs de Bruxelles; il adopta dans la construction de ses appa-



reils les dispositions les plus ingénieuses, faisant intervenir la pression dans la décomposition du sel.

M. Solvay obtint ainsi des résultats industriels excellents, et l'on peut dire que, grâce à lui, la soude produite par l'ammoniaque fait en ce moment une concurrence redoutable à la soude obtenue par le procédé de Leblanc.

Nous assistons donc aujourd'hui à une lutte industrielle des plus vives : d'un côté se trouvent les fabricants qui exploitent l'ancienne méthode de Leblanc fondée sur la voie sèche ; de l'autre se présentent ceux qui agissent par voie humide en faisant usage de l'ammoniaque.

De quel côté sera l'avantage ?

Les partisans du procédé de Leblanc reconnaissent que, par leur méthode, la consommation du combustible est considérable et que le carbonate de soude est produit à un prix relativement élevé ; mais ils utilisent les deux éléments du sel, le chlore et le sodium, ce qui permet de livrer à l'industrie, dans des conditions économiques, le sulfate de soude, l'acide chlorhydrique, le chlorure de chaux et le chlorate de potasse. Il faut dire aussi que la concurrence qu'ils ont à combattre, les conduira forcément à introduire, dans le procédé de Leblanc, des perfectionnements que l'on avait négligés à tort.

C'est ainsi que, dans la fabrication de l'acide sulfurique, l'application de l'appareil Gay-Lussac permettra de recueillir le composé nitreux qui est perdu ; la colonne Glover, qui refroidit les gaz, produira une concentration économique de l'acide des chambres ; l'utilisation du résidu de pyrite, comme minerai de fer, fera baisser le prix de revient de l'acide sulfurique ; l'emploi du four tournant rendra la production de la soude plus économique.

Ces perfectionnements du procédé de Leblanc, qui pourront s'étendre encore, n'altèrent en rien la confiance des fabricants qui préparent la soude par l'ammoniaque.

Eux aussi introduiront des améliorations dans la méthode qu'ils emploient ; ils vont même au-devant des objections qu'on peut leur adresser.

En ce moment ils perdent, il est vrai, le chlore du sel marin, mais plus tard ils sauront le récolter, soit en décomposant le chlorure de calcium qu'ils jettent aujourd'hui, soit en substituant, dans la régénération de l'ammoniaque, la magnésie à la chaux.

On leur a dit que la consommation industrielle de l'ammoniaque pourrait occasionner un dommage sérieux à l'agriculture qui fait entrer avec grand avantage les sels ammoniacaux dans ses engrais.

Craintes exagérées, préoccupations inutiles, disent les inventeurs : s'ils consomment de l'ammoniaque, ils rendent à l'agriculture tout le nitrate de soude que le procédé de Leblanc employait ; or, au point de vue de la fabrication des engrais chimiques, un nitrate vaut un sel ammoniacal.

Les partisans du nouveau procédé affirment en outre que si l'ammoniaque venait à manquer momentanément, on saurait bientôt en trouver.

On est loin en effet de retirer aujourd'hui toute la quantité d'ammoniaque que les matières organiques peuvent fournir par leur décomposition ; et, dans la fabrication du coke métallurgique, on perd des quantités considérables d'ammoniaque qui ne sont pas condensées et qu'on pourra recueillir.

Au besoin même, l'ammoniaque pourrait être fabriquée de toute pièce aux dépens des éléments de l'air atmosphérique.

La chimie n'a-t-elle pas déjà démontré que dans les phénomènes d'oxydation des métaux, l'azote de l'air peut se fixer et se changer en ammoniaque : ne sait-on pas aussi, depuis longtemps, que l'azote de l'air, réagissant sur un mélange de charbon et d'alcali, produit des cyanures qui, sous l'action de l'eau, forment de l'ammoniaque ?

La science saura donc donner à la production de l'ammoniaque un développement qui sera toujours en rapport avec les progrès de la nouvelle fabrication de la soude ; elle ne recule jamais devant la solution des problèmes qui intéressent l'industrie.

Quant à nous, suivant cette lutte industrielle avec le plus vif intérêt, sans parti pris, nous n'avons que des paroles d'encouragement et de sympathie à donner soit aux inventeurs des nouveaux procédés, soit à ceux qui soutiennent les anciennes méthodes en les perfectionnant.

Nous savons que le progrès naît toujours de la concurrence ; nous désirons que tous ces travaux, loin de se nuire et de se paralyser mutuellement, s'accordent entre eux et se complètent pour donner à notre industrie des forces nouvelles qui contribueront au bien-être de tous.

#### SOUDE CAUSTIQUE PRODUITE INDUSTRIELLEMENT.

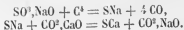
Certaines industries importantes, telles que celles des savons, du blanchissage et de la fabrication de la pâte à papier de bois ou de paille, demandent aux fabrications chimiques de la soude caustique.

On la prépare souvent par le procédé des laboratoires, qui consiste à caustifier, par la chaux, le carbonate de soude. Mais on peut aussi retirer la soude caustique de la soude brute fabriquée par la méthode de Leblanc : dans cette opération, surtout au moment du lessivage, on produit des quantités considérables de soude caustique, par l'action de la chaux qui existe dans les marcs de soude, sur le carbonate de soude ; dans cette seconde méthode, après avoir retiré le carbonate de soude, on évapore les eaux mères, on sulfatise les sulfures soit au moyen du nitrate de soude, soit par un courant d'air ; on fait entrer la soude en fusion, les sulfates alors se précipitent, et par décantation de la masse fondue, on obtient de l'hydrate de soude qui est coulé sur des plaques de tôle.

#### RÉGÉNÉRATION DU SOUFRE CONTENU DANS LES MARCS DE SOUDE.

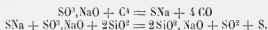
Par une singularité étrange, la quantité considérable de soufre existant dans l'acide sulfurique qui sert à faire le sulfate de soude, n'est qu'un intermédiaire, et se trouve perdue soit dans la fabrication de la soude, soit dans la fabrication du verre.

En effet, la fabrication de la soude par la méthode de Leblanc repose sur la réaction suivante :



Or,  $\text{SCa}$ , c'est-à-dire le sulfure de calcium, est sans usage; c'est lui que les fabricants désignent sous le nom de *marc de soude* et qui devient pour eux un résidu embarrassant.

J'ai démontré que la production du silicate de soude qui entre dans la fabrication du verre peut être représentée par cette formule :



J'ai vérifié l'exactitude de cette formule en déterminant les proportions de soufre et d'acide sulfureux qui se dégagent dans la réaction.

On peut recueillir, par une opération préalable, le soufre et l'acide sulfureux qui se dégagent dans la production du verre, et donner aux verriers non du sulfate de soude, mais du silicate de soude, qui simplifie les frais de fabrication et facilite l'affinage du verre.

La routine et l'habitude empêchent jusqu'à présent les verriers de faire usage du silicate de soude.

Quant à l'extraction du soufre contenu dans les marcs de soude, des méthodes très ingénieuses ont été découvertes et sont mises en pratique dans un certain nombre d'usines.

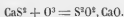
Le procédé Mond consiste à exposer, dans de grandes cuves, à l'action d'un courant d'air, le marc de soude qui contient le sulfure de calcium  $\text{SCa}$ ; cette oxydation produit les corps suivants, par la réaction de l'oxygène et de l'acide carbonique sur le sulfure :



Le bisulfure de calcium est soluble dans l'eau, tandis que le protosulfure est insoluble.

La masse oxydée est traitée par l'eau et donne des *eaux jaunes*, qui sont mises de côté, pour une partie seulement.

L'autre est soumise à une suroxydation qui produit :



L'hyposulfite de chaux qui prend naissance est incolore, soluble dans l'eau et constitue les *eaux blanches*.

Les eaux blanches et les eaux jaunes sont mêlées ensemble, dans des proportions convenables, puis traitées par l'acide chlorhydrique qui donne un dépôt de soufre, que l'on purifie ensuite par la distillation :

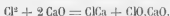


Ce procédé n'est avantageux que quand l'acide chlorhydrique est à vil prix; il ne régénère que le tiers du soufre contenu dans le marc de soude, parce que, pendant l'oxydation à l'air du marc de soude, il se forme une quantité considérable de sulfate de chaux.

## CALCIUM.

Les sels de chaux ont donné lieu à des découvertes industrielles du plus grand intérêt; je signalerai principalement celles qui se rapportent au chlorure de chaux, au superphosphate de chaux, et aux ciments hydrauliques.

*Chlorure de chaux* — On donne ce nom à un mélange de chlorure de calcium et d'hypochlorite de chaux qui se forme dans la réaction du chlore sur la chaux en excès :



Ce qui donne à ce corps une importance industrielle considérable, c'est que, sous l'influence des acides, même les plus faibles, comme l'acide carbonique, il dégage tout le chlore qu'il contient :



On peut donc considérer, au point de vue industriel, le chlorure de chaux comme du chlore solide et transportable : c'est un agent précieux de désinfection et de décoloration; c'est lui qui sert à blanchir les tissus et les fils non azotés, la pâte à papier, etc.

Les perfectionnements apportés dans la préparation du chlorure de chaux portent principalement sur la fabrication économique du chlore par le procédé Weldon ou le procédé Deacon; je ne reviendrai pas ici sur ces deux méthodes que j'ai décrites précédemment.

Pour que le chlorure de chaux soit de bonne qualité, il faut en général le fabriquer en hiver, employer une chaux de bonne qualité, bien dessécher le chlore, le priver d'un excès d'acide et faire arriver le chlore avec une certaine lenteur dans les chambres qui contiennent la chaux.

Le procédé chlorométrique qui est généralement suivi pour titrer un chlorure de chaux est celui qui a été inventé par Gay-Lussac; il est fondé sur la propriété que possède l'acide arsénieux, en dissolution dans l'acide chlorhydrique, de se changer, sous l'influence du chlore et de l'eau, en acide arsénique.



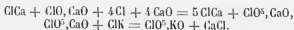
En faisant agir sur une quantité constante d'acide arsénieux différents échantillons de chlorure de chaux pris sous le même poids, le titre de ces chlorures sera d'autant plus élevé qu'il faudra moins en employer pour transformer en acide arsénique la même quantité d'acide arsénieux.

La dissolution sulfurique d'indigo sert à reconnaître le terme de la réaction : la liqueur reste bleue tant qu'il reste encore de l'acide arsénieux dans le liquide.

Les bons chlorures de chaux du commerce titrent en général de 105 à 110 degrés.

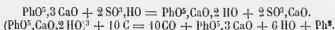
Le chlorure de chaux soumis à l'action d'un excès de chlore et de chaux, en

présence de l'eau, se transforme en chlorate de chaux, qui sert alors à préparer le chlorate de potasse :



#### PHOSPHATE DE CHAUX. — SUPERPHOSPHATE DE CHAUX.

Pendant longtemps le phosphate acide de chaux, c'est-à-dire le sel qui se forme par la réaction de l'acide sulfurique sur le phosphate de chaux tribasique, n'a été produit que pour la fabrication du phosphore :



Aujourd'hui, le phosphate acide de chaux se fabrique en quantités énormes sous le nom de *superphosphate de chaux*, pour les besoins de l'agriculture, dans la fabrication des engrais chimiques.

C'est à l'état de superphosphate de chaux que l'on introduit, dans ces engrais, l'acide phosphorique utile à la végétation.

Ce superphosphate a été fabriqué en grand pour l'agriculture d'après les indications de Liebig.

Les publications de Berthier, d'Élie de Beaumont, de M. de Molombe, sur la présence du phosphate de chaux dans les différents terrains, ont rendu les plus grands services à l'agriculture.

Le superphosphate de chaux se produit en mélangeant, presque à parties égales, de l'acide sulfurique des chambres à 53°, avec du phosphate de chaux réduit en poudre très fine.

C'est le mélange de phosphate acide de chaux et de sulfate de chaux, produit dans cette réaction, qui est vendu à l'agriculture sous le nom de superphosphate de chaux.

Ce phosphate acide de chaux introduit dans le sol se change probablement, sous l'influence du calcaire, en phosphate  $\text{PhO}^5, 2 \text{CaO}, \text{HO}$  ou en phosphate  $\text{PhO}^5, 3 \text{CaO}$  qui sont insolubles, mais qui se trouvant à l'état naissant, sont solubles dans l'acide carbonique et peuvent être apportés ainsi dans les tissus organiques.

#### CIMENTS HYDRAULIQUES.

La plus grande découverte qui ait été faite sur les composés calcaires, est certainement celle qui est due à Vicat et qui permet aujourd'hui de préparer artificiellement des ciments hydrauliques de qualité irréprochable.

Cette belle invention a valu à son auteur une récompense nationale.

On sait que les mortiers à chaux grasse ne doivent leur solidification qu'à la combinaison de l'acide carbonique de l'air avec la chaux qui existe dans le mélange : mais les mortiers à chaux grasse ne prennent jamais de solidité dans l'eau et ne peuvent pas servir aux constructions hydrauliques.

Certains calcaires argileux, soumis à la calcination, ont, au contraire, la propriété de produire une chaux qui peut acquérir dans l'eau la dureté la plus grande.

C'est ce fait considérable que Vicat a expliqué dans ses beaux travaux; il a donné ensuite le procédé qui permet d'obtenir artificiellement des ciments hydrauliques de première qualité; ces corps portent souvent le nom de *portland*.

Vicat, qui était ancien élève de l'École polytechnique, a donné à sa grande découverte toute l'extension qu'elle comportait, en traitant la question au double point de vue théorique et pratique.

Comme bien des inventions importantes, celle de Vicat est basée sur un principe très simple qui peut se résumer en quelques mots.

Le grand ingénieur français a prouvé que le corps qui donne de l'hydraulicité à la chaux, est l'argile, et que dans la calcination d'un mélange de chaux et d'argile, la silice et l'alumine se combinent à la chaux pour former des composés qui, à la manière du plâtre cuit, se combinent à l'eau et forment des hydrates solides.

Ces composés hydrauliques à base de silice, d'alumine et de chaux peuvent se produire en calcinant soit des mélanges naturels de carbonate de chaux et d'argile, soit des mélanges artificiels en proportions convenables de carbonate de chaux pur avec de l'argile : on fait, avec ce mélange, des briquettes qu'on laisse sécher et qui sont calcinées ensuite à la température convenable : le résultat de cette calcination est la substance hydraulique.

Telle est la découverte de Vicat; elle a donné naissance à cette grande industrie que l'on désigne sous le nom de fabrication des ciments hydrauliques artificiels.

L'intimité du mélange, les proportions relatives de calcaire et d'argile, et surtout l'intensité et la régularité de la chaleur de calcination, exercent la plus grande influence sur la qualité du produit.

En appliquant à un même mélange des températures différentes, en ne calcinant pas assez, ou en calcinant trop, on peut avoir des produits qui ne possèdent aucune hydraulicité.

On opère, en général, sur les mélanges qui contiennent de 22 à 25 p. 100 d'argile.

Le portland est produit par un mélange intime de calcaire et d'argile qui a été calciné à la température convenable et qui a éprouvé un commencement de fusion; son prix est toujours assez élevé parce qu'il est dur à broyer, que sa production est capricieuse, et qu'il ne se forme souvent qu'en assez faible proportion dans l'opération.

Quels sont les corps qui prennent naissance dans la calcination du mélange de calcaire et d'argile, et quelle est la composition du véritable produit hydraulique?

Ces questions ont donné lieu à des discussions scientifiques intéressantes.

Vicat a admis que le corps qui s'hydrate dans l'eau est principalement un silicate double de chaux et d'alumine.

MM. Rivot et Chatoney pensent que l'hydraulicité est due à l'hydratation du silicate de chaux, du silicate double de chaux et d'alumine, et de l'aluminate de chaux.

Dans les mémoires que j'ai publiés sur l'hydraulicité, je crois avoir démon-

tré que l'hydraulicité, ou du moins la prise rapide du ciment, au contact de l'eau, est due principalement à l'hydratation de l'aluminate de chaux.

Il m'a été impossible, en effet, de constater la moindre hydraulicité dans des silicates de chaux purs que j'ai préparés synthétiquement en toutes proportions : j'ai admis en outre que les silicates de chaux et les silicates doubles de chaux et d'alumine basiques, agissaient sur la chaux libre comme *pouzzolanes* ; c'est ainsi, selon moi, que ces derniers corps exercent de l'influence sur la prise des ciments.

On sait que les *pouzzolanes* sont des produits volcaniques ou des corps artificiels à base d'argile et de chaux qui, par eux-mêmes, ne sont pas hydrauliques, mais qui, une fois mélangés à de la chaux grasse, finissent par s'unir lentement à cette base et forment les mortiers hydrauliques excellents qui résistent à l'eau de mer et que les Romains ont employés avec tant d'avantages dans leurs constructions.

Les questions si importantes de théorie et de pratique qui se rapportent à l'hydraulicité des ciments paraissent donc en partie résolues.

#### ALUMINIUM.

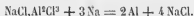
L'aluminium a été découvert en 1827 par M. Wöhler, d'après une méthode générale qui consiste à décomposer, par un métal alcalin, le chlorure métallique anhydre du métal que l'on veut extraire : il a obtenu l'aluminium en chauffant au rouge, dans un creuset de platine, un mélange de chlorure anhydre d'aluminium avec du potassium.

En 1854, M. H. Deville a repris l'étude de l'aluminium et l'a obtenu à l'état de pureté en quantité considérable : mettant à profit ses recherches sur le sodium qui lui permettaient d'obtenir ce métal alcalin à bas prix, il a créé la métallurgie si importante de l'aluminium.

Le mode préparatoire auquel s'est arrêté M. H. Deville est le suivant : il calcine dans un four à réverbère, au rouge vif, un mélange de 2 parties de sodium et de 12 parties du chlorure double d'aluminium et de sodium, auquel on ajoute comme fondant 5 parties de cryolithe qui est un fluorure double d'aluminium et de sodium :



La réaction du sodium sur le chlorure double d'aluminium et de sodium est la suivante :



M. H. Deville ayant obtenu ainsi de l'aluminium en quantités considérables, a pu étudier, dans de remarquables mémoires, toutes ses propriétés, que nous ferons connaître dans notre ouvrage, et aussi les applications industrielles de ce curieux métal.

L'aluminium est employé dans l'industrie pour remplacer les métaux blancs. Le *bronze d'aluminium* est remarquable par sa belle couleur et par sa grande ténacité.

## ALUMINE.

Cette base a donné lieu à de nombreux travaux; on s'est proposé surtout de la faire cristalliser et de reproduire ainsi artificiellement les pierres précieuses dures, telles que le rubis et le saphir qui sont formés, comme on le sait, par de l'alumine cristallisée colorée par des traces de chrome : j'ai parlé précédemment des travaux que MM. H. Deville et Caron ont publiés sur cette question.

Le *rubis balais* n'est pas de l'alumine pure, c'est un spinelle, c'est-à-dire un aluminat de magnésie :



M. Gaudin a obtenu le premier de l'alumine fondue, colorée en rose au moyen du chromate de potasse, en soumettant de l'alumine amorphe à l'action du chalumeau à gaz.

Ebelmen a produit du rubis et du saphir en chauffant au rouge de l'alumine dissoute dans de l'acide borique.

Dans un travail que j'ai publié récemment en collaboration avec M. Feil, nous avons obtenu des kilogrammes d'alumine cristallisée et colorée en rose, par conséquent des rubis, en chauffant de l'aluminat de plomb dans des creusets siliceux.

La silice du creuset décompose peu à peu l'aluminat de plomb, forme du silicate de plomb et élimine l'alumine qui cristallise en rhomboédres et qui présente la couleur, la dureté et la densité du rubis.

Les cristaux que nous avons produits ainsi sont très nets, souvent volumineux, mais n'ont pas encore assez d'épaisseur pour être taillés comme les rubis naturels.

Nos essais continuent et nous tâchons en ce moment, soit de nourrir les cristaux, soit de rendre plus lente la réaction chimique qui détermine la cristallisation du rubis.

## MANGANÈSE.

Le manganèse est remarquable par sa série d'oxydation qui est complète et dans laquelle on trouve une base énergique comme le protoxyde  $\text{MnO}$ , un oxyde considéré pendant longtemps comme indifférent, le peroxyde de manganèse  $\text{MnO}^2$ , un oxyde salin  $\text{Mn}^2\text{O}^4$ , des acides métalliques tels que l'acide manganique  $\text{MnO}^3$  et l'acide permanganique  $\text{Mn}^2\text{O}^7$ .

J'ai dit précédemment que l'histoire de l'acide permanganique avait été tracée de main de maître par Mitscherlich.

Je crois avoir démontré, dans un mémoire récent, que le peroxyde de manganèse, que l'on considérait, comme un oxyde indifférent, est une véritable base pouvant former avec les acides des sels bien définis que j'ai décrits.

Le manganèse métallique que l'on obtient en décomposant le carbonate de manganèse ou un oxyde de manganèse par du charbon, est une fonte de manganèse, c'est-à-dire une combinaison de manganèse avec une faible proportion



de carbone. On peut obtenir du manganèse pur en *puddlant* la fonte de manganèse avec de l'oxyde de manganèse.

Dans ces dernières années le manganèse a pris une importance métallurgique considérable.

Il a été constaté, en effet, que les fontes manganésées conviennent principalement à la fabrication de l'acier, et qu'une certaine quantité de manganèse ajoutée au fer et à l'acier leur donne des qualités précieuses.

L'acier manganésé est remarquable par sa trempabilité.

Le manganèse donne aussi de la ténacité aux rails fabriqués en acier.

On s'est appliqué à produire économiquement, d'abord des fontes contenant de 8 à 12 pour 100 de manganèse, qui portent le nom de *Spiegel-eisen*, et en outre des alliages de fer et de manganèse contenant des quantités considérables de manganèse qui ont quelquefois dépassé 80 pour 100 : on a donné le nom de *ferro-manganèse* à ces nouveaux alliages.

Pour obtenir économiquement le ferro-manganèse, on a réduit d'abord, dans des fours à réverbère, dont la sole était en charbon, des minerais de fer très riches en manganèse : cette réduction s'est opérée ensuite dans le haut fourneau.

Les minerais de manganèse devenant rares, on a produit du protoxyde de manganèse plus ou moins oxydé, en précipitant par de la chaux le chlorure de manganèse provenant de la préparation du chlore.

Les conditions de préparation du ferro-manganèse dans le haut fourneau sont surtout l'emploi de laitiers très calcaires et l'introduction, dans le fourneau, d'un air chauffé à haute température.

Le rôle métallurgique du manganèse paraît être complexe.

L'oxyde de manganèse, qui est un fondant très énergique, donne d'abord de la fusibilité aux laitiers, ce qui augmente beaucoup leur force d'épuration et permet d'augmenter la proportion de chaux dans le lit de fusion. En outre, le manganèse, dans la proportion de quelques millièmes, s'unit au fer ou à l'acier, et forme de véritables alliages qui sont plus tenaces et plus malléables que le fer pur : le manganèse introduit dans les fontes et les aciers a surtout la propriété de décomposer l'oxyde de fer qui s'y trouve et qui nuit à leur ténacité.

Tous les ingénieurs savent aujourd'hui que des aciers qui sont aigres et trop durs s'adouccissent sous l'influence du manganèse.

Des aciers manganésés résistent mieux au feu, se *brûlent* plus difficilement que les aciers sans manganèse.

Les deux grandes applications industrielles des oxydes de manganèse réalisées dans ces dernières années sont, d'une part la régénération du peroxyde de manganèse par le procédé Weldon, et de l'autre l'emploi de l'oxyde de manganèse naturel ou régénéré, dans la métallurgie du fer et dans la fabrication de l'acier.

#### CHROME.

Depuis la découverte du chrome faite en 1797 par Vauquelin, l'histoire de ce métal a été complétée au point de vue chimique et sous le rapport industriel.

Le chrome métallique carburé a été obtenu par la réduction de l'oxyde de

chrome au moyen du charbon ; le chrome pur se produit dans la réduction du sesquichlorure anhydre par le sodium.

Les découvertes faites sur la série d'oxydation du chrome ont confirmé l'analogie incontestable qui existe entre le chrome, le manganèse et le fer.

Le protoxyde de chrome,  $\text{CrO}$ , a été découvert par M. Péligot, qui a étudié, dans un remarquable mémoire, les sels formés par le nouvel oxyde.

Barreswil fit la découverte de l'acide perchromique  $\text{Cr}^2\text{O}^7$ , en oxydant l'acide chromique par l'eau oxygénée.

Le sesquioxyde de chrome a été obtenu amorphe et cristallisé par les méthodes les plus diverses. M. Wöhler démontra qu'on pouvait produire du sesquioxyde de chrome en beaux cristaux isomorphes avec l'alumine, en décomposant, par la chaleur, l'acide chlorochromique :



Les hydrates de sesquioxyde de chrome ont donné lieu à de nombreuses découvertes.

M. Guignet a préparé, d'une façon industrielle, un sesquioxyde de chrome d'un beau vert,  $\text{Cr}^2\text{O}^3, 2\text{H}_2\text{O}$ , en chauffant un mélange de bichromate de potasse et d'acide borique.

Dans un travail sur les hydrates d'oxyde de chrome, j'ai admis l'existence d'un hydrate particulier qui produit les sels de chrome verts, et d'un autre hydrate que j'ai nommé *méta-chromique* et qui forme les sels violets : ce dernier hydrate se combine à l'ammoniaque et produit une base *ammoniacochromique*,  $\text{Cr}^2\text{O}^3, 4\text{AzH}^3$ , qui donne, avec les acides, des sels que j'ai décrits sous le nom de *roséo-chromiques*.

Il existe probablement, pour le chrome, des bases ammoniaco-métalliques aussi nombreuses que celles que j'ai découvertes pour le cobalt.

On doit à M. Péligot la production d'un sel de chrome très remarquable, le bichromate de chlorure de potassium,  $(\text{CrO}^3)^2, \text{Cl K}$ , que l'on peut comparer au bichromate de potasse,  $(\text{CrO}^3)^2, \text{KO}$ , dans lequel la potasse serait remplacée par du chlorure de potassium, qui est une chlorobase.

## FER.

Les découvertes relatives au fer et à ses composés seront décrites avec les plus grands détails dans notre Encyclopédie ; je ferai ressortir seulement ici les principales.

Le fer du commerce n'est jamais pur : pour l'obtenir à l'état de pureté et cristallisé en cubes, il faut employer la méthode due à M. Péligot, qui consiste à décomposer au rouge le protochlorure de fer anhydre par de l'hydrogène pur.

Magnus a démontré qu'en réduisant à basse température du peroxyde de fer par l'hydrogène, on obtient du fer en poudre noire, très divisé et qui est pyrophorique. Ce fer, d'après M. Terreil, contient souvent du protoxyde de fer.

Le fer, qui est attaqué si rapidement par l'acide nitrique, ne l'est plus lors-

qu'on le met en contact avec de l'acide nitrique fumant : dans ce cas il est devenu, comme on le dit, *passif*, et n'est même plus attaqué par l'acide nitrique ordinaire ; la théorie de la passivité du fer a été étudiée par différents chimistes et dans ces derniers temps par M. Varennes.

La série d'oxydation du fer peut être comparée à celles du manganèse et du chrome.

Je crois avoir donné une preuve nouvelle de l'analogie qui existe entre le fer, le manganèse et le chrome, par la découverte de l'acide ferrique  $\text{FeO}^3$ .

J'ai produit ce nouvel oxyde de fer en combinaison avec la potasse, soit en attaquant, au rouge, le fer par le nitrate de potasse, soit en faisant passer du chlore dans une dissolution de potasse qui tient en suspension de l'hydrate de peroxyde de fer :



Il m'a été impossible d'obtenir l'acide ferrique à l'état de liberté ; c'est dans ses sels que j'ai déterminé sa composition ; dès qu'on traite un ferrate par un acide, l'acide ferrique se décompose immédiatement :



Le sesquioxyde de fer a donné lieu à de nombreuses découvertes ; je citerai surtout celle qui se rapporte à l'état allotropique de cet oxyde. D'après les travaux de Péan de Saint-Gilles et ceux de M. Debray, le sesquioxyde de fer peut perdre dans certains cas ses propriétés caractéristiques et produire en quelque sorte des sels nouveaux.

J'ai parlé précédemment des découvertes qui ont été faites sur l'utilisation industrielle de la pyrite.

J'ai exposé également la théorie de Gay-Lussac sur la constitution des ferro et des ferri-cyanures.

Je me contenterai donc de résumer ici les inventions importantes qui se rapportent à la métallurgie du fer et à celle de ses alliages, en réservant pour notre Encyclopédie toutes les autres découvertes récentes qui se rapportent aux sels de fer.

Si je donne ici une certaine étendue au résumé des découvertes métallurgiques qui portent sur les fontes et les aciers, c'est qu'elles me paraissent d'une haute importance et qu'elles s'appliquent à tous les autres alliages métalliques. Elles démontrent surtout que les progrès de la métallurgie sont liés à l'étude des infiniment petits, beaucoup trop négligés jusqu'à présent et qui cependant exercent la plus grande influence sur les propriétés des métaux.

#### FONTES.

Lorsque j'ai analysé les découvertes dues à Berthier et à Ebelmen, j'ai fait ressortir toute l'importance qu'elles présentaient au point de vue de la métallurgie du fer.

En tête des ingénieurs qui, par leurs travaux, ont introduit des perfectionnements considérables dans la métallurgie du fer, il faut placer Karsten dont nous analyserons les découvertes dans notre ouvrage.

Parmi les découvertes relatives à la fabrication des fontes, je signalerai principalement celles qui se rapportent à l'emploi de l'air chaud, à l'utilisation des gaz perdus, à la production de laitiers très calcaires et en même temps assez fusibles pour éliminer dans les laitiers le soufre apporté par les minerais et par le coke, et enfin celles qui se rapportent à l'emploi de l'oxyde de manganèse.

En s'appuyant sur ces différentes inventions, un ingénieur habile peut aujourd'hui éliminer presque complètement le soufre de ses fontes et même le phosphore.

Tous ces perfectionnements introduits dans la fabrication des fontes sont dus aux recherches des savants qui se sont occupés de chimie métallurgique et à l'emploi des réactifs chimiques qui, en pénétrant dans l'usine, permettent de suivre, au moyen de l'analyse chimique, les opérations industrielles et de perfectionner les méthodes.

La chaux paraît être l'agent qui élimine avec le plus de facilité le soufre et le phosphore qui se trouvent dans les fontes.

L'emploi des fontes phosphoreuses dans la fabrication de l'acier, est certainement la découverte métallurgique la plus importante qui ait été faite dans ces dernières années.

Elle est basée sur les principes suivants : dans l'affinage pour acier au moyen du Bessemer ou du four Martin-Siemens, le phosphore peut remplacer le manganèse, au point de vue de la chaleur produite par sa combustion : le phosphore, en brûlant, maintient le bain métallique en fusion ; en outre, l'affinage de la fonte phosphorée, se produisant en présence d'un excès de chaux, donne un acier qui perd son excès de phosphore : le prix de revient de l'acier éprouve ainsi, par l'emploi des fontes phosphoreuses, une réduction énorme.

#### ACIERS.

C'est dans la fabrication de l'acier que les perfectionnements les plus considérables ont été introduits.

Le meilleur acier sera toujours celui que l'on produit en cémentant du bon fer par du charbon de bois et ensuite en le faisant fondre au creuset ; aussi, dans ma publication *sur le métal à canon*, j'ai eu le soin de recommander l'emploi d'un acier préparé dans les conditions que je viens de rappeler : mais le prix de revient d'un pareil acier est très élevé ; on a donc cherché à produire de l'acier par un procédé plus économique, de manière à fournir de l'acier fondu ou non fondu aux nombreuses industries qui ne demandent pas de l'acier de première qualité.

Dans ce but, on a produit d'abord de l'acier au moyen du puddlage : par cette méthode, de bonnes fontes manganésées sont affinées lentement dans le four à puddler, sous l'influence de l'air et de l'oxyde de fer ; on arrête l'opé-

ration au moment où, par l'oxydation, les substances étrangères et le charbon en excès sont enlevés à la fonte, et où le fer reste combiné avec la matière aciérante. L'acier puddlé ainsi préparé peut être de qualité excellente, mais il n'est pas homogène.

La découverte admirable de M. Bessemer est venue donner à l'industrie de l'acier fondu en masses considérables et à un prix qui souvent est plus bas que celui du fer.

Le procédé Bessemer, dont nous donnerons seulement ici le principe, consiste à faire arriver un courant d'air dans une fonte non sulfureuse et contenant environ 1,5 pour 100 de silicium, qui peut être remplacé par du phosphore.

L'air brûle d'abord le silicium, en produisant une température énorme qui maintient la masse métallique en fusion et opère ensuite la combustion du carbone; après cet affinage de la fonte, le fer reste en fusion; on le mêle alors à une certaine quantité de *spiegel-eisen* (fonte manganésée) qui apporte au fer les éléments aciérants et qui le change instantanément en acier: après le mélange des deux parties métalliques, l'acier est coulé en lingots.

Toute cette opération se fait avec la plus grande facilité dans le *convertisseur* inventé par M. Bessemer, qui est une vaste cornue mobile en forte tôle tapissée intérieurement par un lut réfractaire: ce lut doit être calcaire et magnésien, quand on opère sur les fontes phosphoreuses.

Le procédé Martin-Siemens, pour la fabrication de l'acier, est basé sur le même principe que celui de Bessemer: la fonte, une fois affinée, est mélangée avec du *spiegel-eisen* et changée ainsi en acier; seulement l'opération se fait dans un four à réverbère, et la fonte n'est pas traversée par un courant d'air.

L'appareil Martin-Siemens est un four à réverbère, à sole creuse, chauffé par les gaz provenant d'un gazogène Siemens; on y introduit de la fonte; quand elle est fondue on ajoute au bain métallique, du fer qui se dissout dans la fonte: sous l'influence de l'air et de l'oxyde de fer, la fonte s'affine, le fer est maintenu en fusion par la grande chaleur du four; on prélève de temps en temps des échantillons de métal pour suivre les progrès de l'affinage; lorsqu'il est accompli, on ajoute la quantité de *spiegel-eisen* voulue et l'on obtient ainsi de l'acier fondu qui est coulé dans les lingotières.

Cette méthode n'exige pas, comme celle de Bessemer, une opération rapide qui doit s'accomplir en vingt-cinq minutes; elle opère donc un affinage plus complet de la fonte.

Le *spiegel-eisen* que l'on ajoute dans ces différents modes d'opération n'a pas seulement pour but d'apporter l'élément aciérant, mais il absorbe l'oxygène en décomposant l'oxyde de fer qui se trouve dans le bain métallique et qui rend le métal cassant.

#### THÉORIE DE L'ACIÉRATION.

Deux théories différentes ont été proposées pour expliquer la constitution et la formation de l'acier.

Dans la première théorie, qui est la plus ancienne, la fonte est considérée

comme un carbure de fer qui contient environ 2 pour 100 de carbone; l'acier est un autre carbure de fer qui ne retient que 1 pour 100 de carbone.

Le but de la fabrication de l'acier, dans cette théorie, consisterait donc simplement à combiner du fer, aussi pur que possible, avec 1 pour 100 de carbone, ou bien à enlever à la fonte, par un affinage incomplet, la moitié du carbone qu'elle contient pour la changer en acier.

La seconde théorie de l'aciération, qui est celle que j'ai proposée, diffère sous plusieurs rapports de la première. J'admets d'abord, avec tous les métallurgistes, que les fontes et les aciers doivent leurs propriétés principales à la combinaison du carbone avec le fer, mais selon moi, le carbone n'est pas leur seul élément qui ait le pouvoir de changer le fer en fonte et en acier : cette propriété appartient à un certain nombre de métaux et de métalloïdes.

Ces corps aciérants divers peuvent donc ajouter leur action, *bonne* ou *mauvaise*, à celle du carbone, dans les fabrications des fontes et des aciers ; la nature et la proportion des *corps complémentaires de l'aciération* forment les différentes qualités des fers, des fontes et des aciers du commerce.

Dans mes publications sur l'aciération, j'ai donc insisté sur l'utilité de la détermination analytique de *ces infiniment petits* qui se trouvent dans les aciers, que l'on négligeait autrefois, et qui cependant, suivant leur nature, rendent les aciers bons ou mauvais.

Les corps redoutables dans l'aciération sont le phosphore, le soufre, l'arsenic; ceux qui, dans certains cas, peuvent être utiles sont l'azote, le manganèse, le chrome, le titane, le tungstène.

Il est un autre point que j'ai fait ressortir dans mes recherches sur l'aciération et qui me paraît intéresser hautement la pratique. J'ai démontré que, dans des bains de fonte ou d'acier, il peut se produire de *véritables substitutions métalliques*, et que des corps tels que le phosphore, le soufre, l'arsenic, *déplacent* le carbone et altèrent la constitution des fontes et des aciers.

J'ai eu la grande satisfaction de constater, à notre dernière exposition universelle, que nos plus habiles fabricants d'acier partageaient mes idées sur l'aciération; ils ont bien voulu me dire que mes publications les guidaient dans leurs opérations; ils pensent comme moi que l'étude des infiniment petits contenus dans les aciers pourra seule améliorer leur fabrication.

#### COBALT ET NICKEL.

Le cobalt a été découvert en 1733 par Brandt.

Cronstedt, en 1751, fit la découverte du nickel dans un minéral appelé kupfernickel; Bergmann publia en 1775 un travail complet sur le nickel.

Ces deux métaux forment des oxydes qui ont la propriété de se combiner avec l'ammoniaque pour former des bases ammoniaco-métalliques.

J'ai découvert un certain nombre de bases ammoniaco-cobaltiques qui proviennent de la combinaison de plusieurs équivalents d'ammoniaque avec les oxydes de cobalt  $\text{CoO}$  —  $\text{Co}_2\text{O}_3$  —  $\text{CoO}^2$ .

Les sels de nickel sont aujourd'hui employés en quantités assez considé-

rables pour produire le *nickelage* industriel : dans cette opération le nickel est déposé par voie électrochimique et vient former, sur les objets métalliques, des couches de nickel d'un beau brillant qui résiste longtemps aux influences atmosphériques.

J'ai considéré les bases ammoniaco-cobaltiques que j'ai découvertes, comme résultant de la combinaison de l'ammoniaque avec les oxydes de cobalt. Depuis la publication de mon mémoire, d'autres théories ont été proposées pour expliquer la constitution de ces curieux composés : dans ces sortes de questions je me suis plutôt attaché, je l'avoue, à la découverte des faits nouveaux, qu'à leur interprétation théorique qui est encore douteuse.

#### URANIUM.

Klaproth retira, en 1789, un nouveau métal d'un minéral abondant en Bohême qui est la *pechblende* et lui donna le nom d'*urane*.

En 1842, M. Pélignot démontra que le corps qu'on avait pris jusqu'alors pour un métal, était une combinaison d'oxygène avec un véritable métal auquel il donna le nom d'*uranium*.

A la suite d'un travail très important sur les sels d'urane, M. Pélignot fut conduit à considérer le sesquioxyde d'uranium,  $U^2O^3$ , comme une combinaison de 1 équivalent d'oxygène avec un radical oxygéné,  $U^2O^2$ , auquel il donna le nom d'*uranyle*,  $U^2O^3 = U^2O^2, O$  : ce composé oxygéné n'est autre que le corps anciennement désigné sous le nom d'urane.

Une expérience d'Ebelmen est venue donner l'appui le plus solide à cette théorie ingénieuse. La dissolution de nitrate d'argent mise en contact avec du protoxyde d'uranium,  $UO$ , laisse déposer de l'argent et se transforme en nitrate d'uranyle :



On produit donc ainsi une décomposition semblable à celle du nitrate d'argent par un métal tel que le fer, le zinc, le cuivre.

Le travail de M. Pélignot sur l'uranium est certainement un des plus intéressants que l'on ait publiés, dans ces dernières années, en chimie minérale.

#### ÉTAIN.

Les travaux entrepris récemment sur l'étain portent surtout sur les oxydes de ce métal.

Le protoxyde d'étain est acido-basique ; il peut se combiner aux acides et aux bases ; d'après mes observations, c'est surtout à l'état d'hydrate qu'il s'unit aux bases : en le déshydratant par des méthodes différentes, je l'ai obtenu sous plusieurs états allotropiques, coloré en rouge, en brun, en jaune, en noir.

Quant aux deux modifications isomériques de l'acide stannique étudiées par Berzélius, j'ai prouvé qu'elles constituaient des états polymériques du même oxyde.

Les *stannates* sont représentés par la formule  $\text{SnO}^2, \text{MO}$ ; tandis que les métastannates, d'après mes observations, correspondent à la formule :



Dans ces derniers sels, l'eau joue un rôle constitutif; quand on l'enlève, le sel se décompose.

En traitant de l'étain, nous analyserons les nombreux mémoires publiés sur les chlorures d'étain et les sulfures, qui peuvent, comme les oxydes du même métal, affecter différents états allotropiques.

Le protochlorure d'étain est employé souvent pour réduire et précipiter les métaux dans un grand état de division, comme l'or dans le composé qui porte le nom de *pourpre de Cassius* : d'après les derniers travaux de M. Debray, cette préparation contient de l'or très divisé qui la colore en rose.

#### PLOMB.

Des recherches récentes semblent établir une certaine analogie entre le plomb et l'étain.

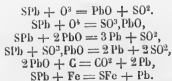
Le protoxyde de plomb anhydre peut, comme le protoxyde d'étain anhydre, affecter plusieurs états allotropiques.

Le protoxyde de plomb se dissout facilement à froid dans les dissolutions alcalines étendues lorsqu'il est hydraté; il en est de même pour le protoxyde d'étain.

Le peroxyde de plomb,  $\text{PbO}^2$ , qu'on a considéré pendant longtemps comme un oxyde indifférent et qu'on nommait alors *oxyde puce de plomb*, est un véritable acide métallique, comme je l'ai démontré; je lui ai donné alors le nom d'*acide plombique*. J'ai prouvé qu'il forme avec les bases des sels cristallisés bien définis,  $\text{PbO}^2, \text{MO}$ ; j'ai comparé ces sels aux stannates : le minium est un plombate de protoxyde de plomb; j'ai produit le minium à l'état d'hydrate, par double décomposition.

Les composés de plomb qui ont été le plus étudiés sont le sulfure, le nitrate et le carbonate.

Le sulfure de plomb est le minerai qui donne le plomb métallique, par les réactions suivantes qui ont été en partie décrites par Berthier :



C'est en calcinant l'azotate de plomb que Dulong a fait la découverte de l'acide hypoazotique,  $\text{AzO}^4$ ; il a condensé ce corps par le froid.

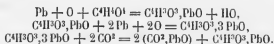
L'azotate de plomb présente la propriété curieuse de dissoudre le plomb et de se transformer en azotite de plomb.

Avant de produire de l'azotite pur, l'azotate non décomposé se combine à



l'azotite formé, pour donner naissance à des sels doubles qu'on peut considérer comme des hypoazotates.

La théorie de la formation du blanc de céruse par la méthode hollandaise est aujourd'hui bien connue; elle est représentée par les formules suivantes :



Ces réactions se produisent lorsque le plomb est soumis à l'influence de l'air, de l'acide carbonique dégagé par le fumier et de la vapeur d'acide acétique qui se trouve dans les pots en grès où la céruse prend naissance.

Dans les différents modes de production de la céruse, c'est toujours l'acide carbonique qui réagit sur l'acétate de plomb tribasique et qui précipite, à l'état de céruse, deux équivalents d'oxyde de plomb.

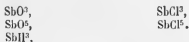
#### ANTIMOINE ET BISMUTH.

L'antimoine se rapproche beaucoup plus des métalloïdes, tels que le phosphore et l'arsenic, que des métaux proprement dits.

Il forme surtout des acides en se combinant à l'oxygène.

L'hydrogène antimonien est entièrement comparable à l'hydrogène phosphoré et à l'hydrogène arséniqué. Il produit des bases organiques antimoniées qui présentent les plus grands rapports avec les bases organiques contenant du phosphore ou de l'arsenic.

Mes recherches sur les composés de l'antimoine ont également confirmé cette analogie de l'antimoine avec le phosphore et l'arsenic : aussi je pense qu'il serait convenable de doubler l'équivalent de l'antimoine et de représenter ses principaux composés par les formules suivantes qui rappelleraient alors ceux du phosphore et de l'arsenic :



J'ai prouvé que l'oxyde d'antimoine agit dans presque toutes les circonstances, surtout lorsqu'il est hydraté, comme un oxyde comparable à l'acide arsénieux ou à l'acide phosphoreux.

J'ai obtenu l'acide antimonique sous deux modifications isomériques qui rappellent celles de l'acide phosphorique.

Dans le même travail j'ai décrit un sel, le bi-méta-antimoniate de potasse, qui précipite les sels de soude et qui sert ainsi à reconnaître et même à doser cet alcali.

On rapproche souvent le bismuth de l'antimoine, parce que les sels formés par ces deux métaux sont décomposables par l'eau ; je crois que c'est à tort.

Pour moi, le bismuth ressemble plutôt au plomb qu'à l'antimoine.

En effet le bismuth ne produit pas d'hydrogène bismuthique.

L'oxyde de bismuth est une base assez énergique et un fondant très actif comme la litharge.

L'acide bismuthique, par ses caractères chimiques, se rapproche beaucoup de l'acide plombique.

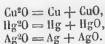
Le sulfure de bismuth est indifférent, comme le sulfure de plomb, et n'agit, dans aucun cas, comme un sulfacide.

C'est donc à côté de l'étain qu'il faut placer l'antimoine, et non pas près du bismuth.

#### CUIVRE. — MERCURE. — ARGENT.

Les principaux travaux publiés sur ces trois métaux semblent prouver que ces corps forment une véritable famille.

Les protoxydes  $\text{Cu}^2\text{O}$ - $\text{Hg}^2\text{O}$ - $\text{Ag}^2\text{O}$  ont mêmes formules; ils sont peu stables et se décomposent sous des influences très faibles en produisant le métal et le bioxyde:



Les sulfures qui correspondent à ces protoxydes sont aussi peu stables que les oxydes.

Les trois bioxydes sont des bases énergiques, et jouissent de la propriété de se combiner à l'ammoniaque pour former des bases doubles ammoniaco-métalliques.

Soumis à l'action du gaz ammoniac ils produisent des dérivés azotés de l'ammoniaque, dans lesquels le métal remplace successivement l'hydrogène de l'ammoniaque.

Le composé final est un azoture métallique qui détonc avec une grande facilité.

Le protochlorure de cuivre a donné lieu à deux découvertes analytiques importantes.

En dissolution dans l'ammoniaque, il absorbe très rapidement l'oxygène et est employé souvent comme liqueur eudiométrique.

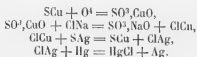
Le protochlorure de cuivre dissous dans l'acide chlorhydrique présente la propriété curieuse d'absorber l'oxyde de carbone, comme M. Leblanc l'a reconnu: ce liquide devient alors un réactif très précieux pour reconnaître, dans l'air, l'oxyde de carbone qui, comme on le sait, est vénéneux; on peut même, au moyen de ce réactif, doser l'oxyde de carbone dans les analyses de mélanges gazeux.

Le nitrate de cuivre est le sel qui, par la calcination, laisse de l'oxyde de cuivre très divisé, que nous employons dans nos analyses organiques élémentaires.

Le sulfate de cuivre additionné d'acide tartrique et de potasse forme un réactif qui est réduit par le glucose et non par le sucre de canne, et qui rend de si grands services dans l'analyse des sucres.

Le cuivre arrosé par de l'ammoniaque et exposé à l'air se dissout dans l'alcali volatil et donne un autre réactif, également utile, qui dissout la cellulose et qui est employé fréquemment, comme le précédent, dans l'analyse organique immédiate.

C'est le sulfate de cuivre produit par l'oxydation de la pyrite cuivreuse, qui, sous le nom de *magistral*, sert dans l'amalgamation américaine à transformer, à froid, le sel marin en chlorure de cuivre qui agit ensuite sur le sulfate d'argent pour former du chlorure d'argent que le fer et le mercure réduisent.



Des travaux d'une haute importance théorique et pratique ont été publiés par les ingénieurs des mines sur la métallurgie du cuivre et sur celle des autres métaux. Cet ensemble de recherches, qui fait un si grand honneur à nos ingénieurs des mines, ne peut pas être résumé ici, mais il sera analysé avec soin dans notre Encyclopédie.

Les nitrates acides de mercure et d'argent, mis en présence de l'alcool, donnent naissance aux fulminates de mercure et d'argent.

Le fulminate de mercure est employé dans la confection des amorces fulminantes.

Nous parlerons dans notre ouvrage de la composition de ces composés détonants.

Je dirai seulement ici que pendant longtemps on a considéré l'acide fulminique comme un acide oxygéné du cyanogène.

M. Schiebkoff, dans un travail très remarquable, a établi que l'acide fulminique est un dérivé d'une molécule organique dans laquelle  $\text{AzO}^4$  est entré par substitution.

Ce résultat explique les propriétés des fulminates; car tous les corps organiques dans lesquels entrent par substitution  $\text{AzO}^4$  ou  $\text{AzO}^5$ , sont comme le micoton, et la nitro-glycérine, des substances fulminantes.

M. Ditté, qui avait déjà découvert des combinaisons volatiles très intéressantes des acides sélénieux et tellureux avec les hydracides, a fait connaître également les composés qui résultent de l'union du sulfate de mercure avec les hydracides et avec certains acides oxygénés.

#### OR.

Tous les travaux relatifs au cuivrage par la galvanoplastie, à l'argenture et à la dorure par voie électrique, à l'analyse des alliages d'argent par voie humide, à la coupellation, à la métallurgie des métaux précieux, seront analysés complètement dans notre Encyclopédie, je n'ai donc pas à les résumer ici.

Des recherches qui ont été publiées sur l'or prouvent que ce corps est beaucoup plus rapproché des métalloïdes que des métaux.

Le protoxyde d'or,  $\text{Au}^2\text{O}$ , découvert par Berzélius, s'unit, il est vrai, aux acides; mais il forme des composés peu stables et qu'on peut considérer comme des acides doubles.

Quant à l'acide aurique  $\text{Au}^3\text{O}^3$ , c'est un véritable acide métallique; dans mes

recherches sur l'or, j'ai produit des aurates cristallisés représentés par la formule :



En combinant l'acide aurique à l'acide sulfureux, en présence des bases, ce n'est pas un sulfite que j'ai obtenu, mais un *auro-sulfite*, c'est-à-dire un acide double, comparable aux acides sulfazotés que j'ai découverts en faisant agir de l'acide sulfureux sur les azotites. Dans ces sels, les propriétés de l'acide sulfureux et de l'acide azoteux sont dissimulées; il en est de même pour les auro-sulfites, dans lesquels on ne constate ni les caractères des aurates ni ceux des sulfites.

#### MÉTAUX DE LA MINE DE PLATINE.

Les recherches nombreuses et importantes qui ont été entreprises sur la mine de platine permettent aujourd'hui de classer chimiquement les six métaux qui constituent cette curieuse association minérale.

Je rappellerai d'abord les noms des savants qui ont découvert les métaux qui existent dans la mine de platine.

Le platine a été introduit en Europe vers l'année 1740 par un Anglais nommé Wood.

L'osmium a été découvert en 1803 par Tennant.

La découverte de l'iridium date de 1803, elle a été faite simultanément par Tennant et Collet-Descotils.

Le palladium fut découvert en 1803 par Wollaston.

Le rhodium a été découvert en 1804 par Wollaston.

Le ruthénium, entrevu par Osmann en 1828, n'a été isolé réellement que par Claus.

Plusieurs chimistes, tels que Berzélius, Claus, Wöhler, ainsi que MM. H. Deville et Mebray, ont étudié les combinaisons de ces métaux : je me citerai également après les chimistes que je viens de nommer, car j'ai consacré plus de deux années à l'étude de la mine de platine; j'ai découvert l'oxyde de ruthénium cristallisé,  $\text{Ru}^2\text{O}^3$ , et l'acide *osmieux*,  $\text{OsO}^3$ , qui vient compléter la série d'oxydation de l'osmium en le rapprochant encore des métalloïdes.

L'emploi de la voie sèche dans le traitement du minerai de platine ainsi que la fusion du platine et de ses alliages, sont des inventions de première importance dues à MM. H. Deville et Debray; nous les décrirons avec détail dans la suite de cet ouvrage.

Les métaux de la mine de platine peuvent être classés de la manière suivante :

L'*osmium* et le *ruthénium* sont en quelque sorte les métalloïdes de la mine de platine; si par quelques côtés, surtout au point de vue de leurs chlorures, ils rappellent les autres métaux de la mine de platine, sous d'autres rapports ils se rapprochent de l'arsenic; ils se grillent sous l'influence de l'oxygène comme l'arsenic, et forment, comme lui, des acides volatils.

Les belles découvertes faites récemment par M. H. Deville sur le ruthé-

nium et sur les acides formés par ce métal, me paraissent confirmer encore cette analogie.

Le palladium présente les caractères des métaux de la famille du platine ; il forme comme eux des chlorures doubles.

Ses oxydes peuvent, comme les oxydes des autres métaux de la mine de platine, se combiner à l'ammoniaque pour produire des bases ammoniacométalliques dont l'énergie est comparable à celle des bases minérales.

M. Isambert, qui a publié des travaux très intéressants sur les combinaisons de l'ammoniaque avec les différents sels et sur leur dissociation, a étendu ses recherches aux bases ammoniacales du platine et du palladium.

Le palladium est soluble dans l'acide nitrique ; il se rapproche jusqu'à un certain point de l'argent.

Le platine et l'iridium sont les deux métaux qui, dans la mine, se ressemblent le plus, au point de vue de leurs caractères chimiques.

Leur série d'oxydation est la même ; les oxydes ont à peu près les mêmes propriétés.

Les bases ammoniacométalliques, si bien étudiées par M. Reiset, se produisent avec l'iridium comme avec le platine.

Les sels de platine et d'iridium, ainsi que les chlorures doubles, ont les mêmes formules et se produisent dans les mêmes conditions.

Quant au rhodium, il est en quelque sorte un métal à part ; c'est le plus réfractaire à l'action des agents chimiques ; il est insoluble dans l'eau régale ; il n'est pas attaqué par le mélange de nitre fondu et de potasse. Ses chlorures doubles de potassium et d'ammonium sont solubles dans l'eau ; sa densité n'est que de 12,1.

Pour obtenir les sels de rhodium et extraire ce métal du résidu de la mine de platine qui a résisté à l'eau régale et au nitre fondu, il faut avoir recours au procédé si remarquable découvert par M. Wöhler et qui consiste à attaquer, au rouge, par le chlore sec, le dernier résidu de la mine de platine que l'on mélange préalablement au sel marin ; il se forme dans ce cas un chlorure double de rhodium et de sodium, soluble dans l'eau, et dont la dissolution donne par l'évaporation des cristaux octaédriques magnifiques qui ont l'aspect de l'alun de chrome.

Ce sel sert à préparer tous les autres composés de rhodium.

Dans un travail récent, d'un haut intérêt, M. Debray a obtenu des composés de rhodium et de corps nitreux, en traitant, par l'acide nitrique, des alliages de rhodium et de plomb.

#### LES NOUVEAUX MÉTAUX.

Plusieurs métaux ont été découverts dans ces dernières années : cet ensemble de recherches constitue aujourd'hui une des parties les plus intéressantes de notre science.

On a dit souvent que la chimie minérale avait été abandonnée, parce que les sujets d'études qui s'y rapportent étaient épuisés. Il n'en est rien : seulement

comme cette branche de la science a été explorée depuis longtemps, les questions qui restent à résoudre présentent des difficultés que l'on ne rencontre pas toujours dans des recherches de chimie organique qui portent sur un terrain scientifique encore peu exploité. C'est ainsi qu'on doit expliquer le petit nombre de travaux qui se publient aujourd'hui sur la chimie minérale.

En analysant l'œuvre scientifique des principaux chimistes, j'ai dit comment se sont produites les découvertes d'un certain nombre de corps simples.

Il serait bien injuste de les attribuer au hasard; on a vu au contraire qu'elles étaient presque toujours le résultat d'observations délicates, conduites avec méthode, d'après les principes de l'analyse.

Les chimistes qui ont découvert les corps simples ont eu le grand mérite d'observer avec précision des phénomènes qui avaient échappé à d'autres.

C'est précisément cette finesse et cette sûreté d'observation qui caractérisent le bon chimiste.

J'ai toujours trouvé qu'on ne rendait pas une justice suffisante à des chimistes tels que Courtois et Balard qui ont découvert deux métalloïdes, l'iode et le brome, ou à ceux qui ont isolé, dans ces dernières années, des métaux nouveaux en mettant à profit, avec une sagacité merveilleuse, toutes les ressources de l'analyse chimique.

La chimie, il faut le reconnaître, n'a pas été seule à jouer un rôle dans la découverte des corps simples; elle a souvent été aidée par la physique.

C'est ainsi que la pile, entre les mains de Davy, est devenue un agent de décomposition des plus énergiques et a conduit le grand chimiste anglais à la découverte des métaux alcalins et alcalino-terreux.

L'analyse spectrale, découverte par MM. Bunsen et Kirchhoff, est aujourd'hui une des méthodes les plus fécondes de la chimie.

Elle a fait découvrir le *rubidium* et le *cæsium*, en 1861, par MM. Bunsen et Kirchhoff;

Le *thallium*, en 1862, par M. Crookes : ce nouveau métal a été étudié d'une manière remarquable par Lamy;

L'*indium*, en 1863, par MM. Reich et Th. Richter;

Le *gallium*, en 1875, par M. Lecoq de Boisbaudran.

La découverte du gallium a produit une grande sensation dans le monde savant, parce qu'elle est due à une conception théorique, qui a été le point de départ des longs travaux de M. Lecoq de Boisbaudran sur les différents spectres, et qui, après quinze années de recherches, l'a conduit au succès.

Le principe de M. Lecoq de Boisbaudran est le suivant :

Dans les spectres émis par la vapeur incandescente des divers métaux d'une même famille, on remarque que les raies se répètent suivant une même disposition générale, quoique avec une certaine variation, mais qui est régulière. Or, pour que cette loi se vérifie dans la famille de l'aluminium, un terme faisait défaut : il devait exister un corps simple dont l'équivalent serait intermédiaire entre l'indium et l'aluminium; M. Lecoq de Boisbaudran a cherché ce corps et l'a trouvé dans la blende de Pierrefitte : c'est le gallium!

Il serait bien difficile de citer, parmi les travaux modernes, une découverte plus intéressante que celle qui est due à M. Lecoq de Boisbaudran.

Je dois rappeler ici que déjà un illustre chimiste de Saint-Petersbourg, M. Mendelejeff, se fondant sur les rapprochements des poids atomiques établis par M. Dumas, avait émis des idées théoriques du plus haut intérêt et qui devaient conduire à la découverte de nouveaux corps simples.

Dans un système de classification qui lui est dû, il avait montré que si l'on range les corps simples suivant l'ordre croissant de leurs poids atomiques, on obtient une série dans laquelle les valeurs de saturation en même temps que les densités et les autres propriétés, sont des fonctions périodiques des poids atomiques.

Au moyen de ce tableau on peut prévoir la découverte de corps qui ne sont pas encore isolés et même préjuger avec une certaine exactitude leurs propriétés.

Les ressources nouvelles d'investigation et de contrôle données à la chimie par l'analyse spectrale ont conduit à la découverte de métaux nouveaux contenus dans quelques minéraux rares, tels que la gadolinite, la samarskite, etc.

Je citerai ici quelques-uns de ces métaux nouveaux, tout en rappelant que leur existence n'est pas encore certaine.

Le *décipium* et le *philippium*, indiqués par M. Delafontaine;

Le *mosandrum* de M. L. Smith;

L'*itterbium*, de M. de Marignac;

Le *scandium* de M. Nilson;

L'*holmium* et le *thulium* de M. Clève;

Le *samarium* de M. Lecoq de Boisbaudran;

On a signalé récemment, en employant d'autres méthodes :

Le *daryum*, découvert par M. Serge Keim en juillet 1877, dans la mine de platine;

Le *Norwégium* de M. Tellef Dahll en 1876, dans un arsénure de nickel de Norwège.

La samarskite et la gadolinite sont des minéraux noirs qui ont un aspect vitreux; leur constitution est très complexe; ils contiennent un grand nombre de bases qui appartiennent à la famille de l'alumine. Indépendamment de la glucine et de l'oxyde d'uranium, on y trouve des oxydes de cérium, de didyme, de lanthane, d'yttrium, d'erbium, de terbium, d'itterbium, de décipium, de philippium, etc. D'après l'éminent chimiste de Genève, M. de Marignac, il existerait plusieurs autres métaux dans ces minéraux rares. Leurs oxydes se rapprochent à la fois de l'alumine et des oxydes de fer : cette ressemblance rend les séparations difficiles.

En écartant les travaux modernes entrepris sur cette importante question, il est juste de rappeler que les premiers mémoires publiés dans cette direction remontent au commencement du siècle, à l'époque où Gadolin, chimiste finlandais, retirait l'yttria d'un minéral trouvé en Norwège. Dans ce même minéral, Eckelberg trouvait la glucine. En 1840, Mosander prouvait, dans un travail classique, que l'yttria de Gadolin était un mélange de trois bases qui étaient l'yttria véritable, l'erbine et la terbine; il démontrait également que l'oxyde de cérium de Berzélius était un mélange de trois corps : l'oxyde de cérium véritable, l'oxyde de didyme et l'oxyde de lanthane.

Les travaux récents si remarquables de M. de Marignac et de M. Delafontaine sont venus confirmer les faits avancés par Mosander et font connaître une série de nouvelles bases qui se trouvent principalement dans les silicates, les niobates, les titanates, etc.

M. Cossa, dans d'importants mémoires, a prouvé que le cérium, le didyme et le lanthane sont beaucoup plus abondants qu'on ne le pensait : il les a trouvés dans un grand nombre de minéraux, tels que la schéelite, le marbre de Carrare, l'apatite, le fluo-phosphate de chaux, même dans les os.

Le procédé qui est généralement employé pour séparer ces bases les unes des autres, repose sur l'inégalité de décomposition qu'éprouvent leurs azotates par l'action de la chaleur ; ces bases sont presque toutes des sesquioxydes et forment des sels roses ou incolores.

Je m'arrête ici dans l'analyse des découvertes récentes de la chimie minérale. Je m'étais proposé surtout de faire ressortir le caractère élevé et beaucoup trop méconnu des travaux de chimie minérale publiés dans ces dernières années. Je voulais aussi démontrer toute l'importance des services rendus à l'industrie par la science pure : j'ose croire que mon but est atteint.

Abandonnant donc la chimie minérale, j'arrive à l'analyse des travaux si nombreux et si brillants qui ont été publiés sur la chimie organique.

Tout en établissant ici, entre les deux chimies, une séparation qui est généralement adoptée, je suis loin d'admettre cependant une différence réelle entre la chimie minérale et la chimie organique.

Quant à la constitution des corps qui sont étudiés dans ces deux parties de la science, on sait que ceux de la chimie organique sont formés principalement par quatre éléments : l'oxygène, l'hydrogène, le carbone et l'azote ; tandis que les substances de la chimie minérale peuvent être constituées par tous les corps simples.

Mais les lois qui régissent les deux sortes de composés sont absolument les mêmes et leurs caractères se confondent souvent : il existe des corps tels que le cyanogène, les radicaux organo-métalliques, les composés organiques contenant du silicium, les sels ammoniacaux, les amides, les bases ammoniacométalliques, les nitro-sulfates, les sels sulfazotés, etc., qui servent en quelque sorte de transition entre les deux chimies et qui prouvent qu'il est impossible d'établir entre elles une ligne de démarcation.

C'est ce fait important qui résulte des progrès de la science et que je vais essayer de faire ressortir en analysant les principaux travaux de chimie organique.



## PRINCIPALES DÉCOUVERTES RELATIVES A LA CHIMIE ORGANIQUE

Les premiers travaux de chimie organique remontent à l'époque où des corps formés par l'organisme ont été isolés à l'état de pureté et étudiés dans leurs principales propriétés.

Si l'on donnait une date trop récente à la création de la chimie organique, comme quelques savants l'ont proposé, on mettrait de côté, bien injustement selon moi, tous les travaux de Scheele, le principe de l'analyse élémentaire organique donné par Lavoisier, les grands travaux sur l'analyse organique dus à Thenard et Gay-Lussac, les belles recherches de M. Chevreul sur les corps gras, sur les matières colorantes, sur l'analyse organique immédiate, la découverte du cyanogène par Gay-Lussac, qui est le fait le plus considérable de la chimie organique, puisqu'elle nous a fait connaître le premier radical composé.

On laisserait aussi dans l'oubli les grandes découvertes d'analyse immédiate, dues à Vauquelin, Braconnot, Robiquet, Pelletier, etc.

Il ne faut pas oublier qu'on doit à ces éminents chimistes la découverte d'un grand nombre de principes immédiats purs, dont il a été facile ensuite de tracer l'histoire.

Ne soyons donc pas injustes envers nos maîtres ; car pour la chimie organique comme pour la chimie minérale, les découvertes faites actuellement sont dues souvent à celles qui les précédaient : dans les sciences expérimentales, telles que la chimie, tout se tient et tout s'enchaîne.

Seulement, après avoir fait la part qui revient à nos prédécesseurs, reconnaissons aussi que cet ensemble admirable de découvertes qui donne aujourd'hui à la chimie organique son caractère scientifique est une œuvre qui s'est produite avec une rapidité merveilleuse et qui fait le plus grand honneur aux chimistes contemporains.

Avant d'analyser les travaux récents qui ont exercé la plus grande influence sur le développement de la chimie organique, on me permettra de réserver en quelque sorte une place à part à trois savants éminents : MM. Chevreul, Dumas et Wöhler, qui ont ouvert les voies que nous suivons et qui enrichissent encore aujourd'hui la science de leurs brillantes découvertes.

J'interpréterai, je n'en doute pas, les sentiments de tous les chimistes, en adressant ici à ces maîtres illustres l'hommage de notre admiration pour les grandes découvertes qui leur sont dues et les modèles qu'ils nous ont donnés.

Il est impossible de ne pas mettre à la tête des fondateurs de la chimie organique, le savant éminent qui, par l'importance de ses travaux, par leur nombre

et la date de leurs publications, est incontestablement le premier des chimistes contemporains : j'ai nommé M. Chevreul.

Arrivé à l'âge de quatre-vingt-quinze ans, M. Chevreul fait en ce moment encore son cours de chimie au Muséum : les travaux qu'il consigne dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* et dans le *Journal des savants*, prouvent que son ardeur scientifique a conservé toute son élévation et toute sa force. Les belles découvertes de M. Chevreul sur les corps gras, sur les matières colorantes, sur l'analyse immédiate, etc., occuperont une place considérable dans notre Encyclopédie; elles servent de base, on peut le dire, à la chimie organique.

M. Dumas conserve à quatre-vingts ans toute la jeunesse de son esprit et de son talent : lorsqu'on l'entend dépouiller la correspondance de l'Académie, comme Secrétaire perpétuel, on retrouve la grâce, la clarté et la profondeur qui ont charmé pendant si longtemps ses auditeurs de la Sorbonne.

Les découvertes classiques de M. Dumas sur les substitutions, les densités de vapeur, les amides, l'esprit de bois, lui donnent incontestablement une première place parmi les fondateurs de la chimie organique.

M. Dumas étend encore actuellement son œuvre scientifique ; il publiait récemment un travail remarquable sur la dissolution des gaz dans les métaux en fusion.

Quant à M. Wœhler, il est, comme on le sait, le doyen et le plus illustre des chimistes allemands ; ses nombreux travaux portent également sur la chimie minérale et sur la chimie organique : ses grandes découvertes sur la synthèse de l'urée, sur l'hydrure de benzoïle, sur les dérivés de l'acide urique, sur les métaux et leurs principaux composés, forment un monument scientifique de premier ordre qui ne périra pas.

Les découvertes des trois grands savants que je viens de citer, se retrouveront à chaque page dans l'histoire de la chimie organique.

Les substances organiques se rencontrent rarement dans l'organisation végétale ou animale à l'état de pureté : elles se trouvent en général mélangées ou combinées à d'autres corps.

Pour étudier les matières organiques, en déterminer les propriétés et la composition, le point essentiel est donc d'isoler les corps organiques purs, que M. Chevreul a nommés les *principes immédiats* : tel est le but de l'*analyse organique immédiate* dont les principes généraux ont été donnés par cet éminent chimiste.

*La chimie organique ne pouvait donc pas exister avant l'analyse organique immédiate.*

Des travaux entrepris sur des organes complexes dans lesquels on étudiait l'action de la chaleur sur un muscle, sur le sang, sur l'urine ou le lait, sur une tige, une feuille, une racine, et quelquefois même sur un animal entier, ne pouvaient donner aucun résultat scientifique sérieux ; aussi tous les mémoires publiés dans cette direction sur la chimie organique, jusqu'à la fin du siècle dernier, ont été absolument perdus pour la science.

Les véritables fondateurs de la chimie organique sont donc ceux qui, comme Scheele, Lavoisier, Thenard et Gay-Lussac, Berzélius, Vauquelin, Chevreul, Dumas, Liebig, Wöhler, Pelouze, Robiquet, Braconnot, Pelletier, nous ont appris comment on pouvait isoler les principes immédiats, en déterminer la composition élémentaire et en faire ensuite l'étude complète.

Cette déclaration, je m'empresse de le dire, ne diminue en rien le mérite des chimistes qui sont venus après ceux que je viens de nommer et qui ont donné à la chimie organique un caractère scientifique nouveau que j'aurai soin de faire ressortir.

L'analyse immédiate d'un produit organique complexe est bien plus délicate que celle d'une roche ou d'un minéral : en effet, la chaleur et les réactifs énergiques, que l'on emploie dans l'analyse minérale, ne sauraient être utilisés lorsqu'il s'agit d'isoler des composés organiques; ces corps étant facilement altérables, ne donneraient que les produits de leurs décompositions, si on les soumettait aux agents qui permettent d'isoler les principes de la chimie minérale.

C'est donc au moyen de dissolvants neutres, tels que l'eau, l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone, c'est en employant des dissolutions acides ou alcalines très étendues, que l'on obtient en général des principes immédiats.

Quand les corps à isoler sont volatils, on a recours à la distillation, que l'on opère, soit dans le vide, soit sous l'influence de la vapeur d'eau, ou de gaz inertes tels que l'hydrogène, l'azote, l'acide carbonique, pour éviter l'altération des substances que l'on veut extraire.

Les moyens d'extraction et de purification des corps organiques paraissent bien limités; c'est cependant en les employant que M. Chevreul est arrivé, dans ses beaux travaux sur les corps gras, à séparer tous les principes qui les constituent.

C'est également avec ces dissolvants que les pharmaciens chimistes sont parvenus à retirer de l'opium, des quinquinas, et d'un grand nombre de plantes, tous ces corps cristallisés qui ont rendu à la thérapeutique d'éminents services et qui ont fourni aux autres chimistes des éléments de travaux très précieux.

M. Chevreul, dans ses mémoires et dans ses ouvrages, qui sont des modèles qu'on ne saurait trop vanter, a posé les principes et les règles de l'analyse immédiate.

Pour M. Chevreul, un principe immédiat est celui dont on ne peut plus retirer par tous les agents connus de purification d'autres substances sans altérer sa constitution.

La pureté d'un principe immédiat se reconnaît à sa cristallisation, à son point de fusion, à son point d'ébullition et à la constance de sa composition élémentaire.

Lorsque le principe immédiat n'est pas cristallisé, et qu'il n'est ni fusible, ni volatil, on le soumet, dans des conditions différentes, à l'action des dissolvants et l'on recherche si le corps, après ces épreuves, laisse un produit qui présente toujours les mêmes propriétés; ce qui doit être, si le corps est pur.

Ce principe constitue la méthode des dissolvants de M. Chevreul.

## ANALYSE ORGANIQUE ÉLÉMENTAIRE.

Les substances organiques sont formées en général des mêmes éléments, qui sont l'oxygène, l'hydrogène, le carbone et l'azote.

On trouve donc les mêmes principes dans les corps organiques les plus divers, tels que le vinaigre, le sucre, l'amidon, les huiles et les plus violents poisons.

Si, dans ces corps, les éléments sont les mêmes, ils ne s'y trouvent pas dans les mêmes proportions ; c'est là ce qui fait leur différence.

Le but de l'analyse organique élémentaire est précisément d'apprécier cette différence fondamentale ; elle permet d'étudier les corps, de suivre leurs développements et de les classer d'une manière scientifique.

La découverte de l'analyse organique immédiate était donc la première à faire ; celle de l'analyse élémentaire est venue immédiatement après.

Nous devons, pour être juste, faire remonter l'origine et les développements de la chimie organique aux grands savants qui nous ont donné ces méthodes analytiques sans lesquelles la chimie organique ne pouvait pas exister.

Le principe de l'analyse organique élémentaire repose sur la transformation des éléments des corps organiques en eau, en acide carbonique et en azote libre.

La composition de l'eau et celle de l'acide carbonique étant connues, si l'on apprécie la quantité produite de ces deux corps, on détermine les proportions de carbone et d'hydrogène qui existaient dans le principe organique soumis à l'analyse : l'azote est dosé directement ; quant à l'oxygène il est obtenu par différence.

Mais comme les substances organiques ne contiennent pas assez d'oxygène pour transformer leur carbone en acide carbonique et leur hydrogène en eau ; pour opérer leur combustion analytique, il faut nécessairement les brûler, soit avec de l'oxygène libre, soit avec des corps oxygénés qui leur cèdent une partie de leur oxygène.

C'est ce principe de l'analyse organique élémentaire qui a été trouvé par Lavoisier et qui est certainement une de ses plus importantes découvertes.

Lavoisier brûlait les matières organiques dans des cloches pleines d'oxygène, placées sur le mercure.

En 1810, Thenard et Gay-Lussac ont décrit, dans leurs recherches physico-chimiques, la méthode qui leur a donné, avec une grande exactitude, la composition d'un certain nombre des substances organiques : elle consiste à brûler dans un appareil qui permet d'analyser les gaz produits, un mélange de la matière organique avec une quantité connue de chlorate de potasse.

Le chlorate de potasse présente l'inconvénient de se décomposer, dans cette opération, avec trop de rapidité et souvent avec explosion. Aussi Gay-Lussac en remplaçant, dans les analyses organiques, le chlorate de potasse par l'oxyde de cuivre, qui agit lentement sur la substance organique et ne lui cède que la quantité d'oxygène utile à la combustion complète du carbone et de l'hydrogène, a-t-il apporté dans l'analyse organique un perfectionnement considérable.

Le procédé de Gay-Lussac a été ensuite simplifié par M. Chevreul et par Liebig.

C'est l'appareil de Liebig qui est adopté aujourd'hui dans tous les laboratoires et qui, par sa simplicité et son exactitude, a exercé une si grande influence sur les progrès de la chimie organique.

Dans cet appareil l'eau est retenue dans un tube qui contient de l'acide sulfurique ou du chlorure de calcium; l'acide carbonique vient se dissoudre dans le tube à boules de Liebig, qui contient une dissolution concentrée de potasse.

On fait souvent passer dans le tube de combustion un courant d'oxygène sec qui complète la combustion.

Pour le dosage en volume de l'azote contenu dans les substances organiques, on suit la méthode qui est due à M. Dumas. Elle consiste à brûler par l'oxyde de cuivre la substance organique dans un appareil où tout l'air a été chassé, soit par le vide, soit par un courant d'acide carbonique; le volume de l'azote dégagé est alors mesuré par les procédés ordinaires : du volume de l'azote on passe à son poids.

Dans le dosage de l'azote en poids, on suit la méthode de MM. Will et Warrentrapp : elle est fondée sur la propriété que possèdent les alcalis hydratés, tels que la potasse, la soude, la chaux, de dégager sous l'influence de la chaleur, à l'état d'ammoniaque, tout l'azote contenu dans une substance organique. L'ammoniaque produite est retenue dans un tube à boules contenant un acide : on apprécie cette proportion d'ammoniaque, soit en la dosant par le bichlorure de platine, ou mieux au moyen d'un acide sulfurique titré, comme l'a proposé M. Péligot.

Lorsque la substance organique analysée est un acide ou une base, son équivalent se détermine par la méthode ordinaire, en la faisant entrer dans une combinaison saline neutre, dont l'analyse fait connaître la composition.

La détermination de l'équivalent est plus difficile et devient même incertaine si la matière est neutre ; on n'y arrive que par l'étude des dédoublements qu'elle peut produire par l'action des réactifs.

Pour les substances volatiles, l'appréciation de la densité de vapeur peut être d'un grand secours.

L'expérience a montré, en effet, qu'il existe un rapport constant entre les équivalents des acides ou des bases volatils, et leur densité de vapeur : l'équivalent correspond à 4 volumes. On admet qu'il en est de même pour les corps neutres ; on prend alors pour équivalent le nombre qui correspond à 4 volumes.

L'appareil de M. Dumas est généralement employé pour la détermination des densités de vapeur.

#### LES RÉACTIFS DE LA CHIMIE ORGANIQUE.

Si la chimie organique doit ses premiers progrès à l'analyse immédiate et à l'analyse élémentaire, il faut reconnaître aussi que la découverte des réactifs qui ont permis de dédoubler ou de produire les principes immédiats et d'en faire connaître toutes les propriétés, a exercé la plus grande influence sur le développement de la chimie organique.

J'indiquerai ici les réactifs découverts successivement par les chimistes qui ont fondé la chimie organique.

## ACTION DE LA CHALEUR.

Aucun corps organique ne résiste à l'action de la chaleur qui volatilise, dédouble, modifie isomériquement, déshydrate les matières organiques ou détermine à l'air leur combustion.

Les corps pyrogénés gazeux, goudronneux et acides qui se forment par l'action de la chaleur, ne présentent en général, dans leur composition, aucun rapport simple avec celle des substances organiques qui leur ont donné naissance, excepté dans un cas très intéressant qui a été étudié par Pelouze.

Cet éminent chimiste a reconnu qu'en soumettant à l'action d'une chaleur modérée certains acides organiques polybasiques, tels que ceux qui sont engendrés par la végétation, on donnait naissance à des *acides pyrogénés*, qui présentent avec les acides primitifs une relation très remarquable : en effet ces acides pyrogénés ne diffèrent des acides primitifs que par de l'eau ou de l'acide carbonique, dont on constate la formation pendant l'opération même. Ce principe est désigné sous le nom de *loi de Pelouze sur la formation des acides pyrogénés*.

La chaleur, avant de produire des acides pyrogénés, peut quelquefois déshydrater les acides organiques et les modifier isomériquement, comme je l'ai constaté dans mes recherches sur l'acide tartrique.

Pelouze a réalisé également la déshydratation de l'acide lactique par la chaleur, dans le beau mémoire qu'il a publié sur cet acide.

La chaleur opère souvent aussi des transformations isomériques des corps organiques : c'est sous cette influence que le cyanogène se change en paracyanogène, que l'albumine liquide se coagule, que le cyanate d'ammoniaque se transforme en urée, et que les carbures d'hydrogène éprouvent un si grand nombre de changements isomériques.

## ACTION DE L'ÉLECTRICITÉ.

Cet agent physique n'était autrefois employé que bien rarement dans les recherches de chimie organique.

On sait aujourd'hui que l'électricité produit, sur les corps organiques, des dédoublements et des transformations souvent très intéressants, et qu'elle détermine des phénomènes d'oxydation.

L'électricité sert également pour opérer la combinaison des corps élémentaires et produire, par la synthèse, des substances organiques.

C'est ainsi que M. Berthelot, dans un de ses plus beaux mémoires, est arrivé à combiner l'hydrogène avec le carbone et à former synthétiquement et *de toute pièce*, comme on le dit, l'acétylène  $C^2H^2$ .

Nous analyserons dans notre ouvrage plusieurs mémoires très intéressants que M. Bourgoin a publiés sur la décomposition des corps organiques par l'électricité.

## ACTION DE LA LUMIÈRE.

La lumière facilite souvent l'oxydation et même la combustion lente des substances organiques.

On sait avec quelle rapidité certaines matières colorantes s'oxydent et disparaissent, sous la double influence de l'air et du soleil : c'est sur ce principe qu'on a fondé le blanchiment des toiles sur le pré.

Les observations de M. Berthelot et celles de M. Cloëz démontrent que le soleil peut opérer quelquefois des transformations isomériques. Ainsi, dans un de ses derniers travaux, M. Cloëz a montré qu'un corps gras éprouvait, sous l'influence solaire, une modification profonde et qu'il perdait dans ce cas sa solubilité dans l'éther.

## ACTION DES FERMENTS.

Les ferments sont des agents de décomposition créés par l'organisme; peu de corps organiques résistent à leur influence : ils agissent tantôt à l'abri de l'air, tantôt en présence de l'oxygène; ils arrivent ainsi à détruire finalement les molécules organiques et à restituer à l'atmosphère, sous la forme d'eau, d'acide carbonique et d'ammoniaque, l'azote, l'hydrogène, le carbone et l'oxygène, qui doivent servir à la production ultérieure des matières organiques appartenant à d'autres végétaux.

Avant de détruire complètement les molécules organiques, les ferments leur font éprouver des modifications successives que le chimiste étudie avec un grand intérêt : les ferments donnent de la mobilité aux corps organiques les plus stables; l'étude des fermentations est devenue une des plus importantes de la chimie organique.

Les ferments sont nombreux; chaque sorte de matière organique exige pour se décomposer un ferment spécial : je crois avoir été un des premiers à signaler ce fait important, dans le mémoire que j'ai publié sur la fermentation lactique, en collaboration avec M. Boutron.

Je considère les ferments comme de véritables réactifs chimiques, sécrétés par l'organisme, qui peuvent être solubles ou insolubles dans l'eau.

Pour moi, les ferments des végétaux ne dérivent pas de germes; ils n'ont pas eu de parents; ils sont produits directement par des matières plasmatiques vivantes et gélatineuses que j'ai nommées *hémiorganisées* : la génération des ferments doit être assimilée, selon moi, à celle des autres principes immédiats qui se trouvent dans les cellules végétales. Cette opinion n'est pas celle de M. Pasteur, qui fait dériver les ferments, proprement dits, de germes atmosphériques.

Après avoir exposé, dans tous leurs détails, les belles expériences de l'éminent chimiste, M. Pasteur, je discuterai dans notre Encyclopédie, à l'article FERMENTATION, les questions si intéressantes qui se rapportent à la génération des ferments et à leur action sur les corps fermentescibles.

## ACTION DE L'OXYGÈNE.

Toutes les substances organiques, chauffées dans un excès d'oxygène, sont transformées en eau et en acide carbonique : tel est le principe de l'analyse organique élémentaire.

L'oxygène agissant lentement sur les corps organiques peut, soit les déshydrogéner, soit brûler une partie de leur carbone qui se dégage ainsi à l'état d'acide carbonique, ou les oxyder en entrant dans la molécule organique.

L'action de l'oxygène allotropique (ozone) n'a pas donné lieu encore à de nombreuses observations ; elle serait cependant bien intéressante à examiner, car on sait que cette variété allotropique de l'oxygène agit énergiquement sur les corps organiques les plus stables ; elle brûle même le caoutchouc.

## ACTION DE L'HYDROGÈNE. — RÉACTIFS HYDROGÉNANTS.

L'hydrogène peut enlever de l'oxygène aux corps organiques, ou bien les hydrogéner en se combinant aux molécules, comme dans la transformation de l'indigo blanc en indigo bleu.

Ces réactions hydrogénantes ne se produisent pas avec l'hydrogène libre ; il faut que le gaz hydrogène, pour agir sur un corps organique, soit, comme on a dit, à l'état naissant : cette expression d'état naissant cache l'ignorance dans laquelle nous sommes relativement aux conditions mêmes de l'hydrogénation.

Les réactifs hydrogénants employés dans les recherches de chimie organique sont assez nombreux.

Je citerai principalement les métaux alcalins ou leurs amalgames qui agissent alors en présence de l'eau : le zinc ou l'étain sous l'influence de l'acide chlorhydrique ; l'acide sulfhydrique et les sulfures, les ferments. L'acide iodhydrique a été employé avec le plus grand succès par M. Berthelot pour produire l'hydrogénation d'un grand nombre de corps et surtout celle des carbures d'hydrogène qui arrivent ainsi à leur état de saturation d'hydrogène. Dans ce cas l'acide iodhydrique doit être employé à une température de 300 degrés et sous pression.

## ACTION DU CHLORE.

Le chlore est un des réactifs dont les chimistes font usage le plus fréquemment pour modifier les corps organiques.

Ce réactif peut, suivant les conditions de l'expérience et la nature des corps organiques, donner naissance aux réactions suivantes :

- 1° Le chlore s'ajoute simplement à la molécule organique ;
- 2° Il produit un phénomène de déshydrogénation simple ;
- 3° Il déshydrogène et se met à la place, équivalent pour équivalent, de l'hydrogène éliminé : c'est à cette réaction que M. Dumas a donné le nom de



*substitution*. Les travaux que M. Dumas a publiés sur les substitutions font époque dans l'histoire de la science.

4° Il décompose l'eau : le chlore agit alors comme oxydant.

5° Le chlore peut produire simultanément des phénomènes de substitution et d'oxydation.

#### ACTION DU BROME ET DE L'IODE.

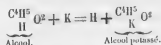
Ces deux corps agissent, sur les substances organiques, comme le chlore, mais avec moins d'énergie.

Le brome est le réactif qui est le plus souvent employé dans les réactions précédentes : son action sur les corps organiques est plus facile à maîtriser que celle du chlore ; il produit surtout avec facilité des corps cristallisés.

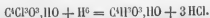
#### POTASSIUM, SODIUM ET LEURS AMALGAMES.

Ces réactifs décomposent l'eau en absorbant l'oxygène ; ils sont donc hydrogénants : ils sont employés également pour éliminer l'eau des hydrocarbures.

Ils dégagent l'hydrogène de certains corps organiques, comme l'alcool, ils se substituent au gaz dégagé ; ils deviennent ainsi des réactifs précieux :



M. Melsens a employé les amalgames de métaux alcalins pour réaliser des *substitutions inverses*, c'est-à-dire pour rendre, à des corps chlorés, l'hydrogène qui leur avait été enlevé par la substitution ; M. Melsens est arrivé ainsi à reproduire les corps primitifs :



Dans ses importantes recherches sur les substitutions inverses, M. Melsens a régénéré un grand nombre de corps organiques et a généralisé cette curieuse réaction.

#### POTASSE ET SOUDE.

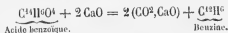
Ces réactifs sont employés, tantôt en dissolution dans l'eau ou dans l'alcool, ou à l'état d'hydrate en fusion, ou bien encore mélangés à la chaux pour éviter l'action des alcalis sur le verre.

Ces bases servent surtout à produire des *saponifications*, c'est-à-dire la transformation des corps gras en acides gras et en glycérine.

Les hydrates alcalins, agissant à 200° sur les substances organiques, dégagent l'hydrogène, par la décomposition de leur eau d'hydratation, et produisent alors des oxydations : c'est ainsi que, par l'action des hydrates alcalins, un grand nombre de corps organiques neutres se changent en acides acétique et oxalique.

## BARYTE ET CHAUX.

Ces deux bases servent principalement à décarburer les substances organiques en fixant de l'acide carbonique qui s'unit aux bases :



## OXYDES MÉTALLIQUES FACILES À RÉDUIRE.

L'eau oxygénée, l'acide chromique, le peroxyde de manganèse, les manganates et les permanganates, l'oxyde de mercure, l'oxyde d'argent, sont fréquemment employés en chimie organique comme agents d'oxydation.

## ACIDE NITRIQUE.

Cet acide est l'oxydant par excellence. Dans son action sur les corps organiques il produit aussi de nombreux phénomènes de substitution.

En déshydratant certains corps organiques, il peut d'abord se mettre à la place de l'eau et produire des composés détonants.

Après avoir enlevé de l'hydrogène aux molécules organiques, l'acide nitrique introduit, par substitution, à la place de l'hydrogène éliminé, différents composés oxygénés de l'azote, tels que :  $\text{AzO}^2$ ,  $\text{AzO}^3$ ,  $\text{AzO}^4$ .

## ACIDE SULFURIQUE.

Cet acide est un des réactifs que les chimistes emploient le plus souvent dans leurs recherches de chimie organique : il modifie la plupart des corps organiques en produisant des réactions qui sont souvent inverses.

Ainsi, en raison de sa grande affinité pour l'eau, il opère des déshydratations nombreuses; mais il peut aussi, lorsqu'il est étendu, produire des hydratations.

Sous son influence, les corps organiques éprouvent des transformations isomériques.

Il opère, comme les alcalis, en agissant sur les corps gras de véritables saponifications; c'est cette transformation que j'ai décrite sous le nom de *saponification sulfurique des corps gras*.

Après avoir dédoublé les molécules organiques, il peut s'unir aux éléments qui se sont séparés et produire des acides doubles que l'on a nommés *acides sulfo-conjugués*.

Dans d'autres cas, l'acide sulfurique cède aux molécules organiques une partie de son oxygène en formant de l'acide sulfureux,  $\text{SO}^2$ , ou de l'acide hyposulfurique,  $\text{S}^2\text{O}^5$ , qui peuvent rester unis à la substance organique ainsi oxydée.

## ACIDE PHOSPHORIQUE ANHYDRE.

Cet acide a, comme on le sait, une affinité considérable pour l'eau, il est donc employé pour produire des phénomènes de déshydratation; sa grande fixité facilite la réaction.

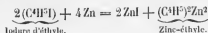
## PERCHLORURE DE PHOSPHORE.

Ce réactif, conseillé par M. Cahours et employé si souvent par lui avec succès dans ses importants travaux, agit à la fois comme désoxydant et comme chlorurant : il a servi à produire les *chlorures de radicaux organiques* que Gerhardt a employés dans ses belles recherches sur les acides organiques anhydres e mixtes.

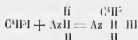
## IODURES DE MÉTHYLE ET D'ÉTHYLE (ÉTHERS IODHYDIQUES DE L'ALCOOL ET DE L'ESPRIT DE BOIS).

C'est peut être à l'emploi de ces réactifs que sont dues les plus grandes découvertes de la chimie organique moderne.

M. Franckland a démontré qu'on peut produire un nombre presque illimité de *radicaux organo-métalliques* en faisant agir, dans des tubes fermés, sous l'influence de la chaleur et de la pression, les éthers iodhydriques sur différents métaux :



En employant le réactif découvert par M. Franckland, M. Hofmann a obtenu toutes ces ammoniacques composées dans lesquelles l'hydrogène de l'ammoniaque ou de l'oxyde d'ammonium est remplacé par des radicaux alcooliques :



On a obtenu ainsi :



## SYNTHÈSE ORGANIQUE.

Les découvertes nombreuses qui ont eu pour but de reproduire artificiellement les substances organiques, forment aujourd'hui une des parties les plus intéressantes de la chimie organique : elles jettent d'abord le plus grand jour

sur la constitution même des corps qui sont ainsi reproduits par la synthèse, ensuite elles donnent aux chimistes et souvent aux industriels des produits purs, que l'analyse immédiate ne produit pas toujours facilement.

La synthèse organique prend tous les jours une extension nouvelle, et l'on peut dire qu'il n'existe plus qu'un petit nombre de principes immédiats que la synthèse n'ait pas reproduits.

Si les formations synthétiques ont augmenté considérablement dans ces dernières années, il faut reconnaître aussi que depuis longtemps on savait reproduire artificiellement certains corps créés par l'organisme, et que même on était arrivé à obtenir des corps organiques de toute pièce, en partant des éléments, tels que l'oxygène, l'azote, l'hydrogène et le carbone.

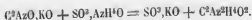
Lorsque nous ferons l'étude du cyanogène, qui est, comme on le sait, un corps organique formé de carbone et d'azote, nous rappellerons que Desfosses a produit, le premier, du cyanure de potassium, en faisant passer de l'azote atmosphérique sur un mélange de charbon et de potasse.

Ce cyanure de potassium, traité par des acides, dégage de l'acide cyanhydrique que certains végétaux sécrètent. L'acide cyanhydrique peut lui-même engendrer, par sa décomposition, un certain nombre de corps que produit l'organisation animale.

L'acide formique qui est sécrété par les fourmis a été reproduit artificiellement en 1821 par Dœbereiner en oxydant du sucre ou de l'amidon.

L'acide oxalique a été obtenu artificiellement en 1776 par Bergmann.

Une des premières synthèses organiques et des plus intéressantes est due à M. Wöhler : il a reconnu qu'en faisant agir le sulfate d'ammoniaque sur le cyanate de potasse et en se plaçant dans certaines conditions de température, au lieu d'obtenir du cyanate d'ammoniaque, on forme son isomère l'urée,  $C^2Az^2H^4O^2$ , substance cristallisable qui existe dans l'urine de l'homme et dans celle des mammifères carnivores :



En examinant une huile essentielle que l'on vend dans le commerce sous le nom d'huile de *Gaultheria procumbens*, M. Cahours reconnut que cette huile présente la composition de l'éther salicylique de l'esprit de bois : il eut l'heureuse idée de faire réagir l'acide salicylique sur l'esprit de bois et il obtint alors une huile absolument identique avec l'essence de *Gaultheria*.

Pelouze et Gelis sont arrivés à produire artificiellement de la butyrine en faisant agir de l'acide butyrique sur la glycérine.

Malgré l'importance de ces premières productions synthétiques de substances organiques, pendant longtemps la synthèse organique est restée en quelque sorte une réaction isolée, et elle n'a pris une grande extension que depuis la publication des travaux de M. Berthelot sur cette importante question.

On doit à ce chimiste éminent des découvertes de premier ordre sur cette partie de la chimie organique; il a fait connaître, dans son ouvrage devenu immédiatement classique, des méthodes générales qui permettent de produire artificiellement un nombre considérable de substances organiques.

On sait que M. Berthelot est arrivé à reproduire synthétiquement tous les corps gras naturels.

Il a réalisé la synthèse très intéressante de l'acide formique en unissant directement l'oxyde de carbone aux éléments de l'eau :



M. Berthelot a reconnu également que, sous l'influence de l'étincelle électrique, l'hydrogène pouvait se combiner au carbone pour former de l'acétylène,  $\text{C}^2\text{H}^2$ ; que, par des actions hydrogénantes, l'acétylène se changeait en hydrogène bicarboné,  $\text{C}^2\text{H}^4$ ; que cet hydrogène bicarboné, dans des conditions hydratantes, se transformait en alcool vinique,  $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}^2$  : cet alcool, une fois formé, devient à son tour l'origine d'une multitude de corps organiques.

C'est ainsi que la synthèse organique a pris, dans ces dernières, années une extension énorme et qu'on a pu produire artificiellement les acides des fruits, les huiles essentielles, les corps gras, les substances sucrées, les matières colorantes, telles que l'alizarine, la purpurine, etc. M. Baeyer, qui est un des chimistes les plus éminents de l'Allemagne, a reproduit récemment l'indigo, par a synthèse.

Les découvertes dues à la synthèse organique se multiplient rapidement : ainsi M. Grimaux, qui était déjà arrivé à reproduire synthétiquement presque tous les dérivés de l'acide urique, vient de faire, en collaboration avec M. Adam, la synthèse de l'acide citrique, qui jusqu'alors avait été vainement cherchée.

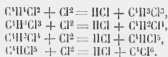
#### LOI DES SUBSTITUTIONS. — TYPES CHIMIQUES.

La loi des substitutions a été énoncée pour la première fois par M. Dumas : c'est là certainement un des principaux titres scientifiques de l'éminent chimiste français.

Les découvertes qui se rapportent aux *substitutions* ont prouvé que les molécules organiques soumises à l'influence de certains, réactifs tels que le chlore, le brome, l'iode, l'acide nitrique, perdent un certain nombre d'équivalents d'hydrogène qui peuvent être remplacés par le même nombre d'équivalents des métalloïdes employés, ou par des composés oxygénés de l'azote, tels que  $\text{AzO}^2$  —  $\text{AzO}^3$  —  $\text{AzO}^4$ , si l'on a fait usage d'acide nitrique pour modifier la substance organique.

Les grands travaux de Laurent sur les carbures d'hydrogène ont offert d'abord des exemples nombreux de substitutions.

Il en est de même des recherches de Regnault sur la décomposition de la liqueur des Hollandais,  $\text{C}^4\text{H}^4\text{Cl}^2$ , par le chlore :



C'est Gay-Lussac qui constata, le premier, que la cire soumise à l'action du chlore, perdait une partie de son hydrogène qui se dégagait à l'état d'acide

chlorhydrique et retenait une quantité de chlore équivalente à celle d'hydrogène qui avait été éliminée.

M. Dumas, étudiant ensuite l'action du chlore sur différentes substances organiques, reconnut qu'un acide tel que l'acide acétique,  $C^4H^3O^3,HO$ , pouvait perdre tout son hydrogène, sous cette influence, et produire un acide perchloracétique ayant pour formule :

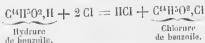


Généralisant cette réaction, M. Dumas en fit ressortir toute l'importance, et fut amené alors à formuler la règle suivante que l'on appelle la *loi des substitutions* :

*Quand un corps hydrogéné est soumis à l'action déshydrogénante du chlore, du brome, etc., pour chaque atome d'hydrogène qu'il perd, il gagne un atome de chlore, de brome, etc.* : les corps substitués qui se produisent ainsi possèdent en général les propriétés fondamentales du corps primitif.

Cette théorie fut vivement combattue par Berzélius et par les chimistes allemands qui soutenaient le principe des radicaux organiques.

Liebig et Wœhler, dans un travail classique sur l'hydruure de benzoïle, avaient admis que ce corps, traité par le chlore, produisait du chlorure de benzoïle :



Berzélius voulut étendre à tous les cas de substitutions les observations que Liebig et Wœhler avaient faites sur l'hydruure de benzoïle, et il admit que dans l'action du chlore sur les substances organiques, il se forme presque toujours des chlorures de radicaux organiques.

Dans cette théorie, Berzélius supposait donc l'existence d'un nouveau radical pour chaque phase de l'action du chlore sur une substance organique ; ce qui était bien peu admissible : en outre, il faut dire que les produits de substitution ne présentent souvent aucun des caractères des chlorures, et que le chlore s'y trouve entièrement dissimulé ; dans ce cas le chlore n'est pas décelé par le nitrate d'argent.

M. Dumas fit une vive opposition à la théorie de Berzélius, et émit, sur les substitutions, des idées qui furent acceptées par les chimistes français, et qui s'accordaient sur certains points avec celles que Laurent avait proposées.

Pour M. Dumas, une substance organique est un groupement qui conserve ses propriétés fondamentales, lors même que l'une ou plusieurs de ses molécules constituantes sont remplacées par le même nombre de molécules de nature différente : c'est une sorte d'édifice dont les matériaux n'interviennent que par leur forme ou la place qu'ils occupent, et nullement par la matière dont ils sont formés ; il conserve toujours son aspect et son caractère, lors même que les pierres qui entrent dans sa construction sont remplacées par d'autres qui n'ont pas la même composition.

C'est ainsi que le chlore agissant sur l'acide acétique,  $C^4H^3O^3,HO$ , pour former de l'acide chloracétique,  $C^4Cl^3O^3,HO$ , produit un acide chloré qui, dans ses

réactions fondamentales, présente les plus grands rapports avec l'acide primitif hydrogéné.

*C'est ce fait capital que M. Dumas a exprimé en disant que les deux acides acétique et perchloracétique appartiennent au même type chimique.*

#### ACCORD DE LA THÉORIE DES RADICAUX ORGANIQUES ET DE LA THÉORIE DES SUBSTITUTIONS.

La discussion entre les partisans de ces deux théories a été vive ; elle dure peut-être encore. Je crois cependant que la conciliation serait facile.

Le phénomène de substitution tel que M. Dumas l'a formulé, se réalise incontestablement, *dans un grand nombre de cas*, et constitue un des faits les plus importants de la chimie organique.

Il est évident que lorsqu'on fait agir sur certaines molécules organiques du chlore, du brome, de l'iode, de l'acide azotique, etc., on déplace de l'hydrogène et l'on met à sa place, par substitution, du chlore, du brome, de l'iode ou de l'acide hypoazotique ; on obtient ainsi des corps qui conservent une certaine ressemblance avec les substances primitives : *c'est là le phénomène capital de la substitution organique.*

Mais, il faut le reconnaître, les choses ne se passent pas toujours ainsi, et lorsqu'on soumet à l'action des réactifs cités précédemment, des corps tels que l'hydrure de benzoïle,  $C^{14}H^5O^2$ , il se forme un produit chloré,  $C^{14}H^5O^2,Cl$ , qui paraît réellement résulter de la combinaison du chlore avec un radical, le benzoïle,  $C^{14}H^5O^2$ , qui, dans toutes ses réactions, se comporte comme un corps simple, comme un radical, comme un cyanogène.

Ce que je viens de dire touchant la réaction du chlore sur l'hydrure de benzoïle s'applique à un grand nombre de composés organiques.

Quant à moi, j'admets donc les deux théories : *celle des substitutions et celle des radicaux organiques* ; je les considère comme également importantes ; elles ont certainement exercé la plus grande influence sur les progrès de la chimie organique et s'appliquent utilement à des cas différents.

Il ne faut pas oublier qu'une théorie est toujours utile, lorsqu'elle détermine des recherches intéressantes et des découvertes nouvelles.

#### TYPES MOLÉCULAIRES DIFFÉREMMENT CONDENSÉS.

M. Dumas a considéré, comme appartenant au même *type chimique*, les corps organiques produits par substitution ; il a admis que les corps substitués possédaient les mêmes propriétés fondamentales que ceux d'où ils dérivaien.

La théorie des *types moléculaires* proposée par Gerhardt diffère de celle de M. Dumas : elle ne tient plus compte des propriétés fondamentales, dans la classification des corps organiques, et ne considère que leur structure moléculaire ; Gerhardt admet que tous les corps viennent se mouler en quelque sorte sur un certain nombre de types.

M. Wurtz avait fait dériver ses ammoniaques composées du type ammoniaque.  
M. Williamson avait rapporté la constitution de plusieurs corps organiques au type eau.

Gerhardt a ajouté à ces deux types ceux de l'hydrogène et de l'acide chlorhydrique.

Dans ces différents types, l'hydrogène est remplacé par des radicaux organiques.

## TYPE HYDROGÈNE.



## TYPE EAU.



## TYPE AMMONIAQUE.



On voit que, dans cette théorie de Gerhardt, l'équivalent de l'eau,  $\text{HO}$ , est doublé : son équivalent  $\text{H}^2\text{O}^2$  correspond alors à 4 volumes de vapeur, ainsi que cela se présente pour les composés organiques volatils.

À côté de ces types simples sont venus se placer les *types condensés* : on a fait dériver les corps organiques des types précédents, mais plus ou moins condensés :



Cette théorie des types moléculaires et des types différemment condensés, a rendu à la science les plus grands services ; elle a permis d'interpréter de la manière la plus simple des réactions qui paraissaient compliquées ; elle a établi des rapprochements méconnus et a été la cause de découvertes importantes.

Dans mes cours, j'ai toujours le soin de la développer avec détail et de faire ressortir l'influence qu'elle a exercée sur les progrès de la chimie organique.



## CORPS HOMOLOGUES.

\*

En classant, dans les mêmes groupes, les corps qui possèdent des propriétés semblables, on reconnaît souvent que les corps du même groupe diffèrent les uns des autres, dans leurs formules, par  $C^2H^2$  ou par un multiple de  $C^2H^2$ .

Gerhardt a donné le nom de *corps homologues* à ceux qui présentent entre eux ce rapprochement dans leur composition; l'ensemble de ces corps constitue une *série homologue*.

## CLASSIFICATION DES SUBSTANCES ORGANIQUES.

Pendant longtemps la classification des corps organiques n'était basée sur aucun principe scientifique.

Aujourd'hui les substances organiques peuvent être classées en un certain nombre de groupes, d'après leur composition et l'ensemble de leurs principales propriétés.

On adopte généralement l'ordre que je vais indiquer : c'est celui que nous suivons dans nos cours de l'École polytechnique.

- |  |   |
|--|---|
| 1° Carbures d'hydrogène : leur classification en familles. | 12° Alcools tétra, penta, hexatomiques.                             |
| 2° Alcools monoatomiques.                                  | 13° Alealis organiques naturels.                                    |
| 3° Aldéhydes.  | 14° Bases organiques artificielles.                                 |
| 4° Acétones.   | 15° Amides. — Nitriles. — Urées.                                    |
| 5° Acides volatils dérivés des alcools monoatomiques.      | 16° Acides fixes et polybasiques des végétaux. — Gommés.            |
| 6° Glyeocolles.  | 17° Huiles essentielles. — Résines.                                 |
| 7° Alcools diatomiques ou glyeols.                         | 18° Matières colorantes, naturelles et artificielles.               |
| 8° Acides monobasiques se rattachant aux glyeols.          | 19° Principe immédiats constituant les tissus des végétaux. — Bois. |
| 9° Acides bibasiques se rattachant aux glyeols.            | 20° Amidon. — Fécule.   |
| 10° Aleool triatomique. — Glycérine. — Corps gras.         | 21° Sucre.  |
| 11° Phénols triatomiques.                                  | 22° Fermentation.   |
|  | 23° Matières animales.  |
|  | 24° Respiration. — Digestion.                                       |

Je résumerai rapidement les principales découvertes qui ont été faites sur ces différents groupes de corps organiques.

## CARBURES D'HYDROGÈNE.

Les découvertes importantes faites, dans ces dernières années, sur les carbures d'hydrogène ont permis de les classer scientifiquement.

Si l'on examine les différentes formules des carbures d'hydrogène rapportées à 4 volumes de vapeur, on reconnaît qu'on peut les ranger en un certain nombre de familles, dans lesquelles les membres de chaque famille ne diffèrent l'un de l'autre que de  $C^2H^2$  ou d'un multiple de  $C^2H^2$ ; ils constituent ainsi des séries de carbures homologues.

Dans chacune de ces séries, les différents termes contiennent donc des nombres d'équivalents de carbone et d'hydrogène dont le rapport est constant.

Ces familles sont représentées par les formules générales suivantes :

(1) $C^{2m}H^{2m+2}$	(6) $C^{2m}H^{2m-8}$	(11) $C^{2m}H^{2m-18}$
(2) $C^{2m}H^{2m}$	(7) $C^{2m}H^{2m-10}$	(12) $C^{2m}H^{2m-20}$
(3) $C^{2m}H^{2m-2}$	(8) $C^{2m}H^{2m-12}$	(13) $C^{2m}H^{2m-22}$
(4) $C^{2m}H^{2m-4}$	(9) $C^{2m}H^{2m-14}$	(14) $C^{2m}H^{2m-24}$
(5) $C^{2m}H^{2m-6}$	(10) $C^{2m}H^{2m-16}$	

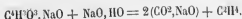
Je signalerai les faits principaux qui se rapportent à quelques-unes de ces différentes familles de carbures d'hydrogène.

#### CARBURES SATURÉS : $C^{2m}H^{2m+2}$ .

Cette famille comprend les carbures dans lesquels le carbone est uni à la plus grande quantité d'hydrogène à laquelle il puisse se combiner : de là le nom de *carbures saturés* ; en outre ces carbures ne se combinent que difficilement avec d'autres corps ; ce fait est expliqué par le nom de *paraffines* (*parum affinitatis*) qu'on leur donne quelquefois.

Le plus important de ces carbures est le *formène*,  $C^2H^4$ , appelé souvent aussi *gaz des marais*, *hydrogène proto-carboné*, *hydrure de méthyle*,  $C^2H^3, H$ .

On l'obtient à l'état de pureté en chauffant un acétate avec un excès de soude hydratée :



Soumis à l'action du chlore, il donne par substitution les dérivés suivants :

$C^2H^3Cl$	= Chlorure de méthyle.
$C^2H^2Cl^2$	= Chlorure de méthyle chloré.
$C^2HCl^3$	= Chloroforme.
$C^2Cl^4$	= Tétrachlorure de carbone.

MM. Pelouze et Cahours, en soumettant les pétroles d'Amérique à des distillations fractionnées, en ont retiré, à la suite d'un travail très important, une série de carbures d'hydrogène saturés qui sont les hydrures de butyle, d'amyle, de caproyle, d'œnanthyle, de capryle, de pélargyle.

M. Cahours, dans un autre mémoire, a extrait des produits qui se forment lorsqu'on distille les acides gras bruts dans un courant de vapeur d'eau surchauffée, plusieurs hydrocarbures dont il a démontré, de concert avec M. Demargay, l'identité la plus parfaite avec ceux qu'on retire des pétroles.

En soumettant également à des distillations fractionnées les huiles de schiste et de pétrole, on obtient, comme derniers produits, des corps qui se solidifient entre 44 et 60°, qu'on nomme *paraffines*. Ce produit cristallisé sert à produire des bougies translucides.

CARBURES DE LA DEUXIÈME FAMILLE :  $C^{2m}H^{2m}$ .

Le principal carbure de cette famille est celui qui a pour formule  $C^4H^4$ , que l'on nomme *hydrogène bicarboné* ou *éthylène*.

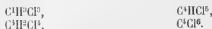
On l'obtient en décomposant l'alcool par l'acide sulfurique :



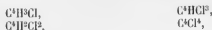
D'après M. Berthelot, l'éthylène se décompose par la chaleur en donnant d'abord de l'hydrogène et de l'acétylène,  $C^4H^4 = C^2H^2 + H^2$ ; sous l'influence d'une température plus élevée, l'éthylène forme un dépôt de charbon et produit un grand nombre de nouveaux carbures d'hydrogène, tels que la benzine, le styrolène, la naphthaline, etc.

Lorsqu'on mélange, à la température ordinaire et à volumes égaux, l'éthylène et le chlore on obtient la liqueur des Hollandais,  $C^4H^4Cl^2$ .

Regnault a reconnu que la liqueur des Hollandais produit par substitution :



Ces premiers corps, soumis à l'action d'une dissolution alcoolique de potasse, donnent :



qui sont alors des dérivés chlorés de  $C^4H^4$ .

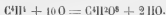
M. Cahours a obtenu des produits analogues au moyen du brome.

M. Berthelot a formé, par synthèse, le chlorhydrate, le bromhydrate, l'iodhydrate d'éthyle, en unissant, sous l'influence de la chaleur et de la pression, l'éthylène avec les hydracides.

C'est également M. Berthelot qui a produit par la synthèse, l'alcool, en hydratant  $C^4H^4$  par l'action de l'acide sulfurique :



Les agents oxydants transforment l'éthylène en acide oxalique :



M. Berthelot, faisant agir l'acide chromique sur l'éthylène, a obtenu, soit de l'aldéhyde,  $C^4H^4O^2$ , soit de l'acide acétique,  $C^4H^4O^4$ .

L'éthylène doit être considéré comme le type des nombreux carbures que les alcools engendrent en se déshydratant.

CARBURES DE LA TROISIÈME FAMILLE :  $C^{2m}H^{2m-2}$ .

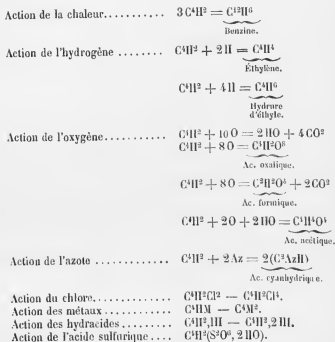
L'acétylène  $C^2H^2$ , qui a été étudié par M. Berthelot dans un de ses plus beaux mémoires, doit être considéré comme le type des carbures de la troisième famille.

J'ai déjà dit que l'acétylène avait été obtenu directement par M. Berthelot, en faisant passer le courant d'une pile de quarante éléments entre deux pointes de charbon de cornue placées dans une atmosphère d'hydrogène pur et sec.

M. Berthelot a démontré que l'acétylène prend naissance dans la combustion incomplète de presque tous les corps organiques, et principalement en faisant arriver, dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, des vapeurs d'alcool, d'éther, d'aldéhyde, d'esprit de bois, etc.

L'acétylène possède la propriété caractéristique de former un précipité rouge cristallin, lorsqu'on le met en présence du protochlorure de cuivre ammoniacal : on a donné à ce corps le nom d'acétylure de cuivre.

Les autres réactions de l'acétylène, qui ont été découvertes par M. Berthelot, sont représentées par les formules suivantes :



On doit à M. Reboul plusieurs travaux remarquables sur les carbures d'hydrogène. Décomposant par la potasse alcoolique un composé bromé appartenant au type de la liqueur des Hollandais, il a obtenu un mélange gazeux, spontanément inflammable et formé d'acétylène bromé : ces deux corps pris isolément ne possèdent pas cette propriété.

Dans un autre travail très étendu sur les chlorures et les bromures de propylène, M. Reboul a fait connaître le véritable homologue de la liqueur des Hollandais bromée : ayant recours à la réaction qui a conduit M. Wurtz à la découverte du glycol, il a préparé le propylglycol normal dont il a fait connaître les principaux dérivés.

CARBURES DE LA QUATRIÈME FAMILLE :  $C^{2m}H^{2m-4}$ .

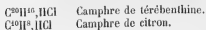
L'organisation végétale fournit un grand nombre de carbures d'hydrogène qui appartiennent à cette quatrième famille; ces carbures forment en général des essences, telles que les essences de térébenthine, de citron, etc.

L'essence de térébenthine,  $C^{20}H^{16}$ , sert de type à cette famille.

Il existe une foule d'essences dont la formule est la même que celle de l'essence de térébenthine, telles sont les essences de sabine, de genièvre, de camomille, de carvi, etc., et d'autres essences dont l'équivalent est moitié moindre et qui sont représentées alors par la formule  $C^{10}H^8$ : telles sont les essences de citron, d'orange, d'élémi, etc.

Ces carbures d'hydrogène, présentent des cas nombreux d'isomérisie et de polymérie; on les distingue les uns des autres au moyen de la lumière polarisée; ils peuvent dévier le plan de polarisation tantôt à gauche, tantôt à droite; on les dit alors *laevogyres* ou *dextrogyres*.

L'action que le gaz chlorhydrique exerce sur eux permet de fixer leur équivalent; il se forme alors des combinaisons qui portent le nom de *camphres artificiels*:



L'essence de térébenthine s'extrait en distillant, en présence de l'eau, la *térébenthine* qui s'écoule des incisions faites aux pins, aux sapins, aux mélèzes.

La térébenthine est un mélange d'environ 20 p. 100 d'essence et de 80 p. 100 de colophane.

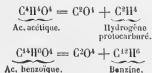
La colophane est une résine qui provient du mélange de deux acides résineux: l'*acide pinique* et l'*acide sylvique*.

Tous les états isomériques que peut produire l'essence de térébenthine ont été déterminés et étudiés dans un grand nombre de mémoires d'un haut intérêt qui sont dus à MM. Berthelot, H. Deville et Riban; ces découvertes seront analysées dans l'Encyclopédie.

CARBURES DE LA CINQUIÈME FAMILLE :  $C^{2m}H^{2m-6}$ .

Plusieurs de ces carbures dérivent d'acides qu'on trouve dans les baumes; on les désigne souvent sous le nom de *carbures de la série aromatique*.

Il existe entre ces carbures et les acides de la série aromatique la même relation qu'entre les carbures saturés et les acides de la série grasse:



Les carbures de cette famille présentent un très grand intérêt, par la variété de leurs réactions, par les bases artificielles qu'ils peuvent produire, et par les admirables couleurs qu'ils engendrent.

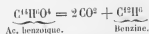
A leur étude se rattachent donc des découvertes de premier ordre.

La théorie si remarquable de la structure des composés organiques fondée sur la tétratomicité du carbone, due à un chimiste éminent, M. Kékulé, trouve de nombreuses applications dans la série aromatique : elle a exercé une influence incontestable sur les beaux résultats synthétiques obtenus dans ces dernières années et que nous décrirons dans notre ouvrage.

Le type de cette famille est la *benzine*  $C^{12}H^6$ , que l'on appelle souvent *benzène*, *benzol*, *hydrure de phényle*.

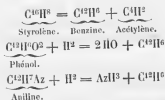
Je résumerai les principales découvertes faites sur la benzine.

La benzine a été découverte en 1833 par Mitscherlich, en distillant l'acide benzoïque en présence de la chaux : les bases qui enlèvent à l'acide benzoïque deux équivalents d'acide carbonique, en les fixant, produisent de la benzine :



M. Berthelot a produit la benzine par différentes méthodes, mais principalement en chauffant l'acétylène sous pression,  $3C^2H^2 = C^{12}H^6$  : la benzine peut donc être considérée comme de l'acétylène condensé.

M. Berthelot a produit encore la benzine par les méthodes suivantes :

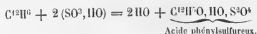


La véritable source de la benzine est la distillation de la houille, qui produit des goudrons riches en benzine, qu'on retire par des distillations fractionnées.

Sous l'influence des corps oxydants, la benzine produit de l'acide benzoïque,  $C^{14}H^6O^4$ , et de l'acide phtalique  $C^{16}H^6O^8$ ,

Dans une série de recherches conduites avec une sagacité remarquable et devenues immédiatement classiques, M. Baeyer a démontré que l'acide mellique qui avait été découvert dans la mellite par Klaproth, et qui restait sans relation avec les composés connus, est un dérivé de la benzine au même titre que l'acide benzoïque : nous analyserons complètement le beau travail de M. Baeyer dans notre Encyclopédie.

La réaction de l'acide sulfurique est caractéristique et très importante :



Cet acide phénylsulfureux chauffé avec de la potasse produit du phénol,  $C^{12}H^6O^3$ .

L'action de l'acide nitrique sur la benzine est importante.

L'acide nitrique fumant attaque la benzine et donne lieu à des produits de substitution dans lesquels H est remplacé par AzO<sup>4</sup>, on a ainsi :



Le corps  $\text{C}^{12}\text{H}^5\text{AzO}^4$  est appelé nitro-benzine et dans le commerce *essence de mirbane*; il a l'odeur d'amandes amères et sert souvent à frauder cette essence.

*C'est en soumettant la nitrobenzine à des influences hydrogénantes que M. Zinin fit une des plus grandes découvertes de la chimie organique; le chimiste russe constata en effet qu'il se produit dans cette réaction de l'aniline :*



Cette réaction n'est pas seulement importante parce qu'elle a donné à l'industrie l'aniline, qui est aujourd'hui la base des plus belles matières colorantes; mais aussi parce qu'elle permet de produire un nombre infini de bases artificielles.

L'aniline est une base comparable à l'ammoniaque, dans laquelle H est remplacé par le phényle,  $\text{C}^{12}\text{H}^5$ .



L'aniline peut être écrite ainsi : H Az; d'après cette théorie, on lui donne



le nom de *phénylamine*.

Ce qui donne un intérêt exceptionnel à la grande découverte de M. Zinin, c'est que sa méthode est générale et que les carbures d'hydrogène homologues de la benzine produisent tous des corps comparables à la nitrobenzine et qui donnent, sous l'influence des agents hydrogénants, des bases organiques comparables à l'aniline.

M. Zinin a employé, comme corps hydrogénants, l'acide sulfhydrique ou le sulphydrate d'ammoniaque. L'industrie a adopté la méthode si ingénieuse de M. Béchamp pour la production économique de l'aniline, qui consiste à distiller 1 partie de nitrobenzine avec 4 parties d'acide acétique et 2 parties de copeaux de fer.

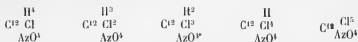
La benzine se prête facilement, comme tous les carbures de cette famille, aux phénomènes de substitution produits par le chlore, le brome, l'iode, etc.

On doit à M. Jungfleisch un travail très intéressant sur les benzines chloro-nitrées et sur les anilines chlorées.

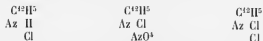
En employant comme corps chlorurant le chlorure d'iode avec excès de chlore, M. Jungfleisch a obtenu d'abord tous les dérivés chlorés de la benzine :



Faisant réagir l'acide nitrique fumant sur les corps précédents, il a produit toute une série de composés nitrochlorés :



Ces corps, réduits par l'hydrogène naissant, ont donné à M. Jungfleisch des anilines chlorées ou nitrochlorées :



Après avoir obtenu tous ces produits substitués, dans un grand état de pureté et cristallisés de la manière la plus nette, M. Jungfleisch a pu faire des observations très importantes quant à l'influence que la substitution exerce sur les caractères de ces nouveaux corps.

Ainsi, il a vu que la substitution du chlore à l'hydrogène, dans les anilines chlorées, diminue l'alcalinité de ces anilines sans la faire disparaître complètement.

La substitution de la molécule  $\text{AzO}^4$  à l'hydrogène des anilines chlorées, augmente souvent l'énergie des bases alcalines.

L'action du chlore sur la benzine chlorée a produit des corps perchlorés par addition :



En général, le chlore, en entrant dans ces molécules organiques, élève leur point d'ébullition.

Les huiles légères de houille contiennent plusieurs homologues de la benzine ; je citerai principalement le toluène,  $\text{C}^{14}\text{H}^8$  ; ce carbure d'hydrogène traité par l'acide nitrique fumant produit le *nitrotoluène*,  $\text{C}^{14}\text{H}^7\text{AzO}^4$ , qui, sous l'in-

fluence des corps hydrogénants donne la toluidine  $\text{Az H}$ , base solide qui joue un rôle important dans la production des matières colorantes dérivées du goudron.

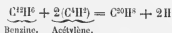
#### CARBURES D'HYDROGÈNE DE LA HUITIÈME FAMILLE : $\text{C}^{2m}\text{H}^{2m+4}$ .

La naphthaline,  $\text{C}^{20}\text{H}^{12}$ , est le plus intéressant des carbures d'hydrogène appartenant à cette famille.

Les travaux nombreux et importants que Laurent a publiés sur la naphthaline ont servi de base à presque toutes les théories qui ont été émises dans ces dernières années sur la constitution et sur les réactions des substances organiques.

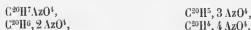


M. Berthelot a établi la constitution et le mode de production de la naphthaline en reproduisant ce carbure par la synthèse :

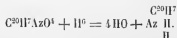


La naphthaline se produit dans la distillation d'un grand nombre de corps organiques et surtout dans celle de la houille.

La naphthaline s'unit à l'acide sulfurique et forme des acides sulfo-conjugués. L'acide nitrique produit par substitution les corps suivants :



L'hydrogène naissant forme avec la nitro-naphthaline,  $C^{20}H^7AzO^4$ , la naphtylamine :



M. Berthelot, en hydrogénant la naphthaline, a obtenu :



Par substitution, Laurent a produit :



en outre des corps par addition :



puis d'autres corps par substitution et addition :



L'amalgame de sodium mis en présence de la naphthaline bromée,  $C^{20}H^7Br$ , donne le mercure naphtyle :



Le mélange d'acide sulfurique et de chlorate de potasse agissant sur la naphthaline produit un acide dont le sel de potasse forme, par sa distillation, un *quinone*, c'est-à-dire de la naphthaline qui a perdu  $2H$  et gagné  $O^4$ ; on lui donne le nom de naphtoquinone :



La dinitronaphthaline,  $C^{20}H^6 (AzO^4)^2$ , jetée dans de l'acide sulfurique concentré en présence du zinc en poudre, produit une belle matière colorante violette, la naphthazarine, espèce de quinone.

CARBURES D'HYDROGÈNE DE LA ONZIÈME FAMILLE :  $C^{2m}H^{2m+18}$ .

On trouve dans cette famille l'anthracène,  $C^{28}H^{10}$ , qui se rencontre dans les derniers produits de la distillation du goudron de houille qui passent entre 340 et 360 degrés.

L'anthracène, qui est solide et cristallisable comme la naphthaline, a été reproduit synthétiquement par plusieurs méthodes :

1° M. Limpricht l'a obtenu en faisant agir sur l'eau, à 200 degrés, le chlorure de benzoïle;

2° M. Berthelot l'a produit dans l'action, à une température élevée, de l'éthylène sur la benzine ;

3° MM. Graëbe et Liebermann ont obtenu de l'anthracène en chauffant de l'alizarine avec de la limaille de zinc.

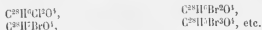
*C'est évidemment cette observation qui a conduit ces chimistes à une des plus belles découvertes de la chimie organique, je veux parler de la production artificielle de la matière sécrétée par la garance, qui est l'alizarine.*

La synthèse de l'alizarine est basée sur les observations suivantes :

Lorsqu'on fait agir de l'acide chromique sur l'anthracène en dissolution dans l'acide acétique cristallisable, l'anthracène perd 2 équivalents d'hydrogène, gagne 4 équivalents d'oxygène et se transforme en *anthraquinone*,  $C^{28}H^8O^4$ , comme M. Anderson l'a observé :

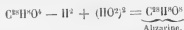


L'anthraquinone se prête aux phénomènes de substitution par le chlore, le brome, l'acide nitrique et donne :



La théorie permet d'établir une relation entre l'anthraquinone et l'alizarine.

Si dans l'anthraquinone,  $C^{28}H^8O^4$ , on remplace  $H^2$  par  $(HO^2)^2$  on obtient l'alizarine :

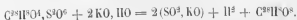


C'est cette conception théorique qui a été réalisée expérimentalement par MM. Graëbe et Liebermann :

1° En décomposant par la potasse l'anthraquinone bibromée :



2° M. Perkin, traitant l'anthraquinone par l'acide sulfurique, obtint un acide sulfo-conjugué qui, soumis à l'action de la potasse, donne de l'alizarine :

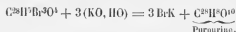


Dans ces derniers temps, MM. Graëbe, Liebermann et Caro sont arrivés à produire économiquement de l'alizarine, avec l'anthracène, sans passer par

l'anthraquinone ; dans ce but, ils chauffent l'anthracène avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse : il se forme ainsi un acide sulfo-organique qui, traité par la potasse en fusion, donne l'alizarine.

On trouve dans la garance une substance colorante, la purpurine,  $C^{28}H^{80}O^{40}$ .

La purpurine a été, comme l'alizarine, reproduite par la synthèse dans la réaction de la potasse sur l'anthraquinone tribromée :



## DÉCOUVERTES RELATIVES AUX ALCOOLS.

Il y a quarante ans on ne connaissait qu'un seul alcool, l'*alcool vinique*, l'*esprit de vin* :



En 1835, MM. Dumas et Péligot démontrèrent que l'*esprit de bois*, qui est un des liquides inflammables produits dans la distillation du bois, est un véritable alcool entièrement comparable à l'*esprit de vin*. Ce travail doit être considéré comme un des plus importants que l'on ait publiés en chimie organique : c'était en effet un fait scientifique considérable que de démontrer que l'*alcool vinique* n'était pas un corps unique, mais qu'il devait probablement devenir le type d'une classe nombreuse de substances organiques qui seraient les *alcools*.

En 1837, M. Cahours établit, dans un beau mémoire, que la substance huileuse découverte par Scheele et qui se trouve dans les alcools bruts, est également un alcool auquel il donna le nom d'*alcool amylique*.

Depuis cette époque, les chimistes ont décrit un grand nombre d'alcools ; on en compte aujourd'hui plus de cinquante.

Pour analyser complètement toutes les découvertes intéressantes faites sur l'*alcool vinique*, il faudrait passer en revue la plupart des mémoires publiés sur la chimie organique depuis cinquante années, car presque tous traitent des composés alcooliques.

## COMPOSÉS ALCOOLIQUES.

L'*alcool vinique* est caractérisé par la production des dérivés suivants :

$C^4H^6O^2$ .....	Alcool vinique.
$C^2H^4$ .....	Ethylène.
$C^2H^4$ .....	Hydrogène bicarboné.
$C^4H^6O$ .....	Éther.
$C^4H^5O, 2SO^3, HO$ .....	Acide sulfovinique.
$C^4H^5Cl$ .....	Éther chlorhydrique.
	Chlorure d'éthyle.
	Éthers simples.
$C^4H^5O, A$ .....	Éthers composés.
$C^4H^4O^2$ .....	Aldéhyde.
$C^4H^4O^4$ .....	Acide acétique.

Un corps ne peut être réellement considéré comme un alcool que lorsqu'il produit ces sept réactions qui sont fondamentales.

L'étude générale des alcools a permis d'appliquer à leur classification le système qui a été adopté pour la classification des carbures d'hydrogène : on a donc représenté les différentes séries d'alcools par des formules générales.

Les alcools ont été divisés d'abord en un certain nombre d'ordres en tenant compte de leur atomicité; puis dans chaque ordre se trouvent alors les familles.

Renvoyant donc à notre Encyclopédie l'examen complet des composés alcooliques, je me contenterai ici de faire ressortir les points les plus saillants de leur histoire.

#### THÉORIE DE L'ÉTHÉRIFICATION.

Comparant la formule de l'alcool  $C^4H^{10}O^2$  à l'ancienne formule de l'éther  $C^4H^8O$ , on a admis pendant longtemps que l'éther était le produit de la déshydratation de l'alcool par l'acide sulfurique.

L'alcool était considéré soit comme un bihydrate d'hydrogène bicarboné,  $C^4H^4, 2HO$ , soit comme un hydrate d'éther,  $C^4H^5O, HO$ , soit comme un hydrate d'oxyde d'éthyle,  $C^4H^5, O, HO$ , assimilable à un hydrate d'oxyde métallique. L'éther  $C^4H^8O$  était envisagé aussi comme l'oxyde d'éthyle  $C^4H^5, O$  ou comme un hydrate d'hydrogène bicarboné.

La théorie qui consiste à attribuer la formation de l'éther à la déshydratation de l'alcool a été abandonnée par les raisons suivantes :

1° On peut préparer de l'éther dans un appareil continu où la même quantité d'acide sulfurique sert presque indéfiniment.

2° Dans l'éthérification, l'éther passe à la distillation avec une quantité considérable d'eau. Les proportions d'eau et d'éther obtenues, représentent, en poids, la quantité d'alcool décomposé; l'acide sulfurique ne retient donc pas l'eau de déshydratation de l'alcool.

3° Une petite quantité d'acide sulfurique peut éthérifier une quantité considérable d'alcool.

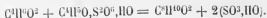
Pour expliquer la formation de l'éther, en tenant compte des faits précédents, on a eu recours à une *action de présence*, qu'on invoque toujours dans les cas embarrassants.

On a admis également qu'il se formait dans la réaction de l'acide sulfurique sur l'alcool, d'abord de l'acide sulfurique qui en se décomposant donnerait de l'éther et de l'eau.

Mais s'il en était ainsi, l'acide sulfurique devrait s'hydrater rapidement et son action sur l'alcool serait alors limitée; ce qui n'est pas.

Telles étaient les opinions des chimistes sur la théorie de l'éthérification, lorsque M. Williamson reprit la question.

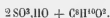
En s'appuyant sur les idées de Gerhardt et sur sa théorie des types moléculaires, M. Williamson démontra que la production de l'éther résulte de la réaction de l'alcool sur l'acide sulfovinique :



Dans la réaction précédente l'acide sulfurique  $\text{SO}^3, \text{HO}$  se régénère toujours et peut servir indéfiniment à transformer l'alcool en éther : ce qui est d'accord avec l'observation.

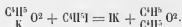
Cette théorie ne repose pas sur une hypothèse gratuite; elle a été vérifiée par l'expérience.

M. Williamson, faisant réagir en effet l'alcool sur l'acide sulfovinique, a vu ces deux corps se décomposer mutuellement et donner :



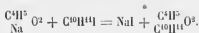
Cette réaction dans laquelle  $\text{C}^8\text{H}^{10}\text{O}^2$  se produit, semblait déjà démontrer que la formule de l'éther  $\text{C}^4\text{H}^5\text{O}$  devait être doublée.

Cette présomption est devenue une certitude, par la réaction suivante, dans laquelle M. Williamson a produit de l'éther en faisant agir l'alcool potassé  $\text{C}^4\text{H}^5 \text{O}^2$  sur l'iodure d'éthyle :

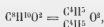


Dans cette théorie typique, l'éther  $\text{C}^4\text{H}^5 \text{O}^2$ , dériverait d'une double molécule d'eau  $\text{H} \text{O}^2$  dans laquelle les deux équivalents d'hydrogène sont remplacés par deux équivalents d'éthyle,  $\text{C}^2\text{H}^5$ .

Ce beau travail sur l'éthérification a conduit M. Williamson à la grande découverte des *éthers mixtes* dans lesquels on voit se produire des éthers comparables à l'éther ordinaire,  $\text{C}^4\text{H}^5 \text{O}^2$ , mais dans lesquels  $\text{O}^2$  est combiné à deux radicaux différents, ce qui confirme bien la formule de l'éther  $\text{C}^4\text{H}^5 \text{O}^2$ . En faisant agir de l'alcool sodé,  $\text{C}^4\text{H}^5 \text{O}^2$ , sur des iodures de radicaux alcooliques,  $\text{C}^2\text{H}^3\text{I}$ ,  $\text{C}^{10}\text{H}^{11}\text{I}$ , M. Williamson fit la découverte des éthers mixtes :



Après les belles expériences de M. Williamson, on ne peut donc plus douter que la véritable formule de l'éther soit :



puisque, dans cette formule, les deux équivalents de  $\text{C}^4\text{H}^5$  sont mobiles et remplaçables par d'autres équivalents de radicaux alcooliques.

Du reste, la nouvelle formule de l'éther proposée par M. Williamson corres-

pond à 4 volumes de vapeur d'éther, ce qui est conforme à toutes les autres déterminations de densité de vapeur des corps organiques volatils.

*La théorie de l'éthérification est donc aujourd'hui bien établie; on sait, depuis les découvertes de M. Williamson, que l'éthérification de l'alcool se fait en deux phases : il se forme d'abord de l'acide sulfurinique avec élimination d'eau; et ensuite cet acide sulfurinique, agissant sur l'alcool, engendre l'éther en reproduisant l'acide sulfurique.*

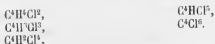
Les découvertes de M. Williamson ont exercé une grande influence sur les progrès de la chimie organique; elles ont été appliquées à la formation des acides anhydres mixtes et à la production des ammoniacques composées dans lesquelles l'hydrogène de l'ammoniaque est remplacé par des radicaux alcooliques différents.

Quelques éthers simples ou composés, formés par l'alcool vinique, ont donné lieu à des découvertes importantes que je vais résumer.

#### ÉTHER CHLORHYDRIQUE (chlorure d'éthyle) : $C^4H^5Cl$ .

Les propriétés du chlore se trouvent dissimulées dans le chlorure d'éthyle; on peut l'agiter avec du nitrate d'argent sans qu'il forme de précipité; mais si on l'enflamme, le chlore se change en acide chlorhydrique et l'on constate immédiatement un précipité de chlorure d'argent.

Le chlore en agissant sur le chlorure d'éthyle donne les produits suivants :



Le premier de ces produits,  $C^4H^4Cl^2$ , est isomère avec la liqueur des Hollandais,  $C^4H^4Cl^2$ ; les suivants sont également isomères avec les dérivés chlorés de cette même liqueur; mais, sauf le dernier produit qui est le même dans les deux séries, les autres termes ne sont qu'isomères; ils ne possèdent pas le même point d'ébullition, et de plus une dissolution alcoolique de potasse agit facilement sur la liqueur des Hollandais et ses dérivés, tandis qu'elle n'exerce pas d'action sur le chlorure d'éthyle et ses dérivés.

M. Berthelot a obtenu directement le chlorure d'éthyle en faisant agir, sous pression, l'acide chlorhydrique sur l'éthylène.

#### BROMURE D'ÉTHYLE.

Ce corps se prépare facilement en chauffant l'alcool avec un mélange de phosphore et de brome.

#### IODURE D'ÉTHYLE : $C^4H^5I$ .

Cet éther se produit comme le bromure d'éthyle en chauffant un mélange d'alcool, de phosphore et d'iode.

Des découvertes de premier ordre se rattachent à l'histoire de l'iodure d'éthyle. Cet éther est devenu un des réactifs les plus importants de la chimie organique. Son action utile est due principalement à la facilité avec laquelle l'iode se sépare de  $\text{C}^2\text{H}^5$  qui peut alors produire des phénomènes de substitution ou se combiner à l'état naissant aux autres corps.

1° M. Wurtz a prouvé que l'iodure d'éthyle peut agir sur les sels d'argent anhydres; il se forme, dans ce cas, de l'iodure d'argent, tandis que  $\text{C}^2\text{H}^5$  se combine à l'oxygène de l'oxyde d'argent, produit  $\text{C}^2\text{H}^5\text{O}$ , qui s'unit alors à l'acide du sel pour former un éther composé.

Ce mode de production des éthers composés est fort important en raison même de sa généralité :



2° C'est en faisant agir  $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$  sur le corps  $\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^2\text{Na}$  que M. Williamson a obtenu, comme je l'ai dit, les *éthers mixtes* et qu'il a établi ainsi la véritable théorie de l'éthérisation en démontrant que l'éther doit être représenté par la formule :



3° *Méthode générale de préparation des ammoniacques composées, par M. Hofmann.* — M. Wurtz avait fait la belle découverte des ammoniacques composées représentées par les formules suivantes :



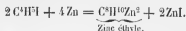
mais par la méthode de M. Wurtz, la substitution ne pouvait pas dépasser le premier équivalent d'hydrogène contenu dans l'ammoniaque.

M. Hofmann a prouvé qu'en faisant agir, sous pression et par la chaleur, le corps  $\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$  sur l'ammoniaque ou sur les bases de M. Wurtz, on pouvait non seulement enlever tout l'hydrogène de l'ammoniaque et le remplacer successivement par trois équivalents d'un même radical alcoolique, mais encore, en employant différents iodures de radicaux alcooliques, on obtenait des ammoniacques composées qui contiennent des radicaux alcooliques différents :



4° *Mode de production générale des radicaux organo-métalliques, par M. Frankland en 1849.* — M. Frankland a démontré qu'en chauffant les iodures de radicaux alcooliques avec certains métaux, dans des tubes scellés à la lampe, on pouvait obtenir des combinaisons de radicaux alcooliques avec les métaux,

et produire ainsi, par une méthode générale, ce que l'on appelle des *radicaux organo-métalliques* :



Cette découverte de M. Frankland est une des plus importantes de la chimie organique.

5° *Isolement des prétendus radicaux alcooliques.* — En faisant agir à 150° environ du zinc en limaille sur l'iodure d'éthyle  $\text{C}^4\text{H}^5\text{I}$ , on avait espéré isoler l'éthyle  $\text{C}^4\text{H}^5$ . La réaction a lieu; mais dans ce cas, au lieu d'obtenir de l'éthyle, on obtient un polymère de ce radical qui a pour formule :



6° *Hydruure d'éthyle.* — En chauffant à 180° du zinc, de l'iodure d'éthyle et de l'eau, on obtient de l'hydruure d'éthyle  $\text{C}^4\text{H}^6$  :

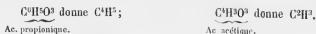


CYANURE D'ÉTHYLE :  $\text{C}^4\text{H}^5\text{Cy}$ .

Ce corps a été découvert par Pelouze qui l'a obtenu en distillant un mélange de cyanure de potassium et de sulfovinat de potasse.

Il présente un intérêt véritable en raison d'un travail très important fait en commun par MM. Dumas, Malaguti et Leblanc; ce mémoire a conduit les auteurs aux deux lois suivantes :

1° Lorsqu'un sel ammoniacal d'un acide alcoolique perdra quatre équivalents d'eau, il engendrera un cyanure alcoolique dont le radical contiendra deux molécules de *carbone de moins* que le radical contenu dans le sel ammoniacal; ainsi :



en distillant du propionate d'ammoniaque avec de l'acide phosphorique on obtient :



2° Lorsqu'un cyanure alcoolique est soumis à l'action des alcalis, il ne se comporte pas comme les autres éthers; au lieu de régénérer son alcool, il dégage de l'ammoniaque et produit un sel alcalin dont le radical organique contient deux molécules de carbone *de plus* que le radical du cyanure alcoolique.

Sous l'influence de la potasse  $\text{C}^4\text{H}^5\text{Cy}$  donne  $\text{C}^6\text{H}^5\text{O}^3$ .

Sous la même influence  $\text{C}^2\text{H}^3\text{Cy}$  donne  $\text{C}^4\text{H}^3\text{O}^3$ .

Il existe deux cyanures d'éthyle isomériques : l'un qui est le cyanure normal; l'autre qui est la carbylamine éthylique.



## DÉCOUVERTES QUI SE RAPPORTENT AUX ÉTHERS COMPOSÉS.

ÉTHER ACÉTIQUE :  $C^4H^5O, C^4H^3O^3$ .

En traitant l'éther par le chlore, Malaguti a obtenu un composé cristallisé ayant pour formule :



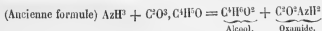
M. Dumas a produit de l'éther acétique perchloré, dans lequel l'hydrogène de l'acide acétique et celui de l'éther étaient entièrement remplacés par le chlore.  $C^4Cl^5O, C^4Cl^3O^3$  : ce corps présente une analogie incontestable avec l'éther acétique ordinaire,  $C^4H^5O, C^4H^3O^3$  : sa découverte a été une confirmation véritable de la loi des substitutions.

ÉTHER OXALIQUE :  $(C^4H^5O)^2, C^4O^6$ .

La grande découverte des amides est due à M. Dumas, qui a obtenu ce corps en soumettant l'oxalate d'ammoniaque à la distillation :



On peut obtenir facilement l'oxamide de M. Dumas, en faisant agir de l'ammoniaque sur l'éther oxalique :



Lorsqu'on fait passer de l'ammoniaque dans l'éther oxalique en dissolution dans l'alcool, on obtient une autre réaction :



L'acide oxamique qui s'éthérise dans ce cas, est une amide acide découverte par Balard en chauffant du bioxalate d'ammoniaque.

Les réactions précédentes et la constitution de l'oxamide sont interprétées facilement par les formules typiques et dans les idées de Gerhardt.

L'acide oxalique, qui est un acide bibasique et qui dérive de  $\frac{H^3}{H^2} O^4$ , a pour formule :



L'éther oxalique devient, dans cette théorie :



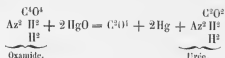
Quant à l'oxamide, elle peut être considérée comme dérivant de :



Dans cette double molécule d'ammoniaque  $\text{H}^3$  étant remplacé par un radical diatomique  $\text{C}^4\text{O}^1$ , l'oxalyde, donne l'oxamide :



M. Williamson est arrivé, par une très belle synthèse, à changer l'oxamide en urée, en soumettant l'oxamide à une action oxydante comme celle de l'oxyde de mercure :



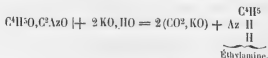
ÉTHER CYANIQUE :  $\text{C}^2\text{AzO}$ ,  $\text{C}^4\text{H}^5\text{O}$ .

Lorsqu'on distille au bain-marie un mélange de 1 p. de cyanate de potasse et 2 p. de sulfovinat de potasse, on obtient un liquide qui a pour formule  $\text{C}^2\text{AzO}$ ,  $\text{C}^4\text{H}^5\text{O}$  et que l'on avait pris pour l'éther cyanique.

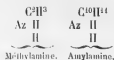
M. Cloëz, dans un travail remarquable, a démontré que ce corps n'est pas le véritable éther cyanique, mais bien son isomère.

Il a obtenu l'éther cyanique véritable, en soumettant l'alcool sodé  $\begin{array}{c} \text{C}^4\text{H}^5 \\ \text{Na} \end{array} \text{O}^2$  à l'action du chlorure de cyanogène; il se produit alors l'éther cyanique véritable  $\begin{array}{c} \text{C}^4\text{H}^5 \\ \text{Cy} \end{array} \text{O}^2$ , qui, par l'action des alcalis, se dédouble comme tous les éthers en sel de potasse et en alcool.

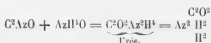
L'isomère de l'éther cyanique a donné lieu, dans son étude, à la grande découverte des ammoniacs composées, qui est due à M. Wurtz :



En remplaçant dans cette réaction l'éther cyanique de l'alcool par un éther cyanique d'un autre éther, on obtient :



M. Wœhler a démontré, dans un de ses plus beaux mémoires, qu'on obtient de l'urée en faisant agir, dans certaines conditions, de l'acide cyanique sur l'ammoniaque :



L'isomère de l'éther cyanique  $\text{C}^2\text{AzO}, \text{C}^4\text{H}^5\text{O}$ , mis en présence de l'ammoniaque, produit une urée particulière dans laquelle H est remplacé par  $\text{C}^4\text{H}^5$ , c'est ce qu'on nomme l'éthylurée.



Je reviendrai sur ces réactions si intéressantes au point de vue théorique, en traitant des urées :

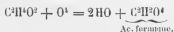
#### HOMOLOGUES DE L'ALCOOL VINIQUE.

ESPRIT DE BOIS (ALCOOL MÉTHYLIQUE) :  $\text{C}^2\text{H}^4\text{O}^2$ .

Parmi les nombreux homologues de l'alcool vinique, le plus intéressant est certainement l'esprit de bois, dont les principaux caractères chimiques ont été donnés avec une telle exactitude par MM. Dumas et Péligot, que l'histoire de cet alcool est restée telle qu'elle a été décrite par les deux éminents chimistes ; on peut la résumer en disant que toutes les réactions produites par l'alcool vinique sont réalisées, dans les mêmes conditions, par l'esprit de bois.

Pour les interpréter par des formules, il suffit de remplacer, dans les réactions,  $\text{C}^4\text{H}^5$  par  $\text{C}^2\text{H}^3$ .

Les corps oxydants qui transforment l'alcool vinique en acide acétique changent l'esprit de bois en acide formique :



Le chlorure de méthyle  $\text{C}^2\text{H}^3\text{Cl}$ , traité par le chlore, donne, par substitution,



Le second terme de cette substitution,  $\text{C}^2\text{HCl}^3$ , n'est autre que le chloroforme, corps déconvert par Soubeiran et Liebig et qui se produit également au moyen de l'alcool et du chlorure de chaux. Le chloroforme rentre, comme on le voit, d'une façon très simple, dans la série de l'esprit de bois.

Le chloroforme,  $\text{C}^2\text{HCl}^3$ , peut être comparé à l'acide formique,  $\text{C}^2\text{HO}^2$ , dans lequel  $\text{O}^2$  serait remplacé par  $\text{Cl}^3$  ; ce rapprochement a fait donner au chloroforme le nom qu'il porte.

C'est en faisant agir du phosphore de calcium sur le chlorure de méthyle, que

M. Paul Thenard a découvert les bases organiques phosphorées qui dérivent du  
 $\text{H}$   
 corps  $\text{Ph H}$ , dans lequel  $\text{H}$  est remplacé par  $\text{C}^2\text{H}^3$ .  
 $\text{H}$

M. Cahours a réalisé la synthèse de l'essence de *Gaultheria procumbens* qui, d'après ce chimiste éminent, n'est autre que le salicylate de méthylène, en éthérifiant l'esprit de bois par l'acide salicylique.

L'oxalate de méthylène  $\text{C}^4\text{O}^6$ ,  $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}$ ,  $\text{C}^2\text{H}^3\text{O}$  est caractéristique dans cette série; il est solide et cristallise avec une grande facilité.

#### ALCOOL AMYLIQUE : $\text{C}^{10}\text{H}^{12}\text{O}^2$ .

Je signalerai encore ici un homologue intéressant de l'alcool vinique, l'alcool amylique.

Le caractère alcoolique de ce corps a été constaté par M. Cahours; Balard a étudié plusieurs de ses dérivés.

Cet alcool, en s'éthérifiant sous l'influence de différents acides, produit des corps qui possèdent les odeurs de plusieurs fruits, tels que les poires et les pommes.

Les principes odorants des fruits paraissent être produits par des éthers.

L'éther butyrique de l'alcool vinique sent l'ananas; l'éther lactique sent le rhum; l'éther cœnanthique rappelle le bouquet de certains vins.

#### ALCOOLIDES.

On donne quelquefois le nom d'alcoolides à des corps qui, tout en s'éloignant des alcools précédents par leur composition, s'en rapprochent par leurs réactions chimiques.

L'alcool acétylique  $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2$  a été obtenu par M. Berthelot en faisant absorber l'acétylène  $\text{C}^2\text{H}^2$  par de l'acide sulfurique; il se forme de l'acide acétyl-sulfurique qui, par sa décomposition, produit  $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2$ , isomère de l'aldéhyde vinique  $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2$ .

L'alcool allylique  $\text{C}^3\text{H}^6\text{O}^2$  a été découvert par MM. Cahours et Hofmann, en faisant agir le propylène iodé sur l'oxalate d'argent :



En décomposant cet éther oxalique, on a l'alcool allylique.

MM. Cahours et Hofmann ont démontré, dans leur mémoire remarquable, que l'essence d'ail n'est autre chose que du sulfure d'allyle,  $\text{C}^6\text{H}^5\text{S}$ , et que l'essence de moutarde est du sulfo-cyanure d'allyle,  $\text{C}^6\text{H}^5\text{C}^2\text{AzS}^2$ .

La substance appelée *acroléine*, qui se produit dans la distillation des corps gras, est de l'aldéhyde allylique qui a pour formule  $\text{C}^3\text{H}^4\text{O}^2$ .

Le camphre de menthe est l'alcool mentholique  $\text{C}^{20}\text{H}^{20}\text{O}^2$ .

Le *camphre de Bornéo*  $C^{20}H^{18}O^2$  est un alcoolide dont l'aldéhyde est le camphre ordinaire des laurinécs  $C^{20}H^{16}O^2$ .

L'*alcool benzoïque*  $C^{14}H^{12}O^2$  est un alcoolide dont l'aldéhyde est l'essence d'amandes amères  $C^{14}H^{10}O^2$ , et dont l'acide est l'acide benzoïque  $C^{14}H^6O^4$ .

L'*alcool cinnamique*  $C^{18}H^{16}O^2$  a, pour aldéhyde, l'essence de cannelle  $C^{18}H^{14}O^2$ , dont l'acide est l'acide cinnamique  $C^{18}H^8O^4$ .

Le rôle alcoolique de la *cholestérine*  $C^{52}H^{100}O^2$  a été établi par M. Berthelot qui a démontré que cet alcool peut être représenté par la formule :



M. Berthelot a obtenu le chlorure de cholestéryle  $C^{52}H^{100}Cl$  et les principaux éthers de cette série.

C'est ainsi que les découvertes récentes de la chimie organique sont venues caractériser des corps dont la constitution véritable était autrefois inconnue et qu'elles ont permis de les classer dans des familles naturelles.

#### ISOMÉRIE DANS LES ALCOOLS. — PSEUDO-ALCOOLS.

M. Berthelot avait établi, par une très belle synthèse, que l'alcool ordinaire  $C^4H^6O^2$  peut être obtenu par hydratation de l'éthylène  $C^2H^4$ .

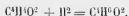
En 1862, M. Wurtz, faisant des expériences semblables sur d'autres carbures d'hydrogène tels que l'amylène  $C^{10}H^{16}$ , l'hexylène  $C^{12}H^{18}$ , a constaté que ces corps s'hydrataient également, mais ne reproduisaient pas dans ce cas les alcools dont ils dérivent. Il se forme alors des corps très remarquables que M. Wurtz a nommés pseudo-alcools et dont il a fait l'étude dans une série d'importants mémoires.

M. Kolbe explique les différents cas d'isomérisie des alcools, en rapportant tous ces corps à un même type qui est l'alcool méthylique  $C^2H^4O^2$ ; il admet que dans cette molécule 1, 2, 3 éq. d'hydrogène peuvent être remplacés par 1, 2, 3 éq. de radicaux alcooliques différents et produire alors des alcools qu'il nomme primaires, secondaires, tertiaires.

#### ISO-ALCOOLS DÉCOUVERTS PAR M. FRIEDEL.

M. Friedel a obtenu cette classe nouvelle et très intéressante d'alcools, en faisant agir l'hydrogène naissant sur les acétones.

Les acétones seraient les aldéhydes des iso-alcools, car on obtient, comme on le sait, les alcools ordinaires en faisant agir l'hydrogène naissant sur leurs aldéhydes :



Les iso-alcools sont intermédiaires entre les alcools ordinaires et les pseudo-alcools.

## ALCOOLS SILICIÉS DE M. FRIEDEL.

M. Friedel, dans une série de travaux qu'il a publiés, tantôt seul, tantôt en collaboration avec MM. Crafts et Ladenburg, est arrivé à démontrer un fait de première importance pour la chimie, c'est que le silicium, dans certains cas, remplace le carbone dans des molécules organiques et joue le même rôle que lui.

On peut admettre que les alcools de la première famille dérivent tous de la molécule  $C^2H^4$  dans laquelle H est remplacé par le radical  $HO^2$ ; on obtient ainsi l'alcool méthylique :



Dans cet alcool méthylique dérivé de  $C^2H^4$ , on admet également, pour interpréter les formules des autres alcools, que H est remplacé ensuite par les différents radicaux alcooliques; on a alors le tableau suivant :

$C^2H^4$ .....	Corps primitif.
$C^2H^3, HO^2$ .....	Alcool méthylique.
$C^2H^2(C^2H^3)HO^2$ .....	Alcool éthylique $C^4H^6O^2$ .
$C^2H^2(C^3H^5)HO^2$ .....	Alcool propylique $C^5H^8O^2$ .
$C^2H^2(C^4H^7)HO^2$ .....	Alcool butylique $C^6H^{10}O^2$ .

En se basant sur ces considérations théoriques et sur l'analogie bien constatée du carbone et du silicium, on est arrivé à remplacer, dans les corps précédents,  $C^2$  du radical fondamental par  $Si^2$  et l'on a obtenu :

$Si^2H^4$ .....	Corps primitif.
$Si^2H^3HO^2$ .....	Alcool silico-méthylique.
$Si^2H^2(C^2H^3)HO^2$ .....	Alcool silico-éthylique.
$Si^2H^2(C^3H^5)HO^2$ .....	Alcool silico-propylique.
$Si^2H^2(C^4H^7)HO^2$ .....	Alcool silico-butylique.

## ALDÉHYDES.

L'aldéhyde vinique  $C^3H^4O^2$  se produit dans toutes les circonstances où l'alcool vinique  $C^4H^6O^2$  est soumis à des influences déshydrogénantes; de là le nom d'aldéhyde (alcool déshydrogéné) donné au corps  $C^3H^4O^2$ .

L'aldéhyde vinique  $C^3H^4O^2$  a été découverte en 1821 par Dœbereiner; ses propriétés principales ont été décrites par Liebig.

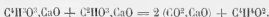
Aujourd'hui l'aldéhyde vinique est devenue le type d'une famille nombreuse de composés organiques qu'on appelle les *aldéhydes* et qu'on classe en familles, comme on l'a fait pour les carbures d'hydrogène et pour les alcools; ces familles sont représentées par des formules générales.

Ces corps dérivent d'un alcool par la perte de deux équivalents d'hydrogène et se placent par leur composition entre l'alcool et l'acide correspondant :



On prépare les aldéhydes, non seulement en déshydrogénant leur alcool, mais aussi par une méthode très ingénieuse, découverte par Piria et qui consiste à distiller le sel de chaux contenant l'acide correspondant à l'aldéhyde que l'on veut obtenir, avec du formiate de chaux : ce dernier sel agit dans ce cas comme réducteur et donne de l'acide carbonique.

Ce procédé permet de produire les aldéhydes qui correspondent aux divers acides, lors même que l'alcool est inconnu :



On peut considérer les aldéhydes comme des hydrures de radicaux organiques :



Dans les formules typiques on considère les aldéhydes comme dérivées de la molécule  $\begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix}$  par substitution d'un équivalent de radical d'acide à un équivalent d'hydrogène :



Les aldéhydes soumises à l'influence de l'amalgame de sodium, en présence de l'acide chlorhydrique, peuvent fixer 2 éq. d'hydrogène et régénérer leur alcool.

Cette réaction est très importante, car elle permet d'obtenir des alcools nouveaux avec des aldéhydes connues.

Sous l'influence des corps oxydants, les aldéhydes fixent 2 éq. d'oxygène et régénèrent les acides qui leur correspondent.

L'aldéhyde donne naissance à un grand nombre de réactions que nous décrirons dans notre ouvrage.

M. Wurtz a démontré qu'en faisant agir, à une basse température, l'acide chlorhydrique sur un mélange d'aldéhyde et d'eau, deux molécules d'aldéhyde se soudent entre elles pour former un corps qui présente à la fois les caractères d'une aldéhyde et d'un alcool; il a donné à cette substance le nom d'aldol,  $C^8H^{16}O^4$ .

L'aldol en fixant  $H^2$  devient  $C^8H^{18}O^4$ , qui est un alcool diatomique, un glycol.

L'aldéhyde chauffée dans des tubés scellés, avec du zinc, forme différents corps parmi lesquels on trouve une substance nommée aldane,  $C^{12}H^{10}O^4$ , qui est produite par la réunion de 3 molécules d'aldéhyde moins 2 molécules d'eau.

L'aldéhyde  $C^4H^4O^2$  traitée par le chlore produit, par substitution, différents dérivés : le plus important est le *chloral*  $C^4HCl^3O^2$ .

Le chloral en s'hydratant donne un corps cristallisé,  $C^4HCl^3O^2, 2H_2O$ , l'*hydrate de chloral*, qui sert aujourd'hui en médecine comme calmant.

Cet emploi médicinal se comprend, car dans plusieurs réactions, comme dans l'action des alcalis, le chloral produit du chloroforme qui est lui-même, comme on le sait, un véritable calmant.



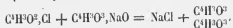
CHLORURE D'ACÉTYLE :  $C^2H^3O^2, Cl$ .

Dans l'action du chlore sur l'aldéhyde il se produit du chlorure d'acétyle qui a joué un grand rôle dans l'histoire de la chimie organique.

M. Cahours a reconnu que le chlorure d'acétyle pouvait se produire facilement en traitant le perchlorure de phosphore par l'acide acétique :



J'insisterai plus loin sur le parti que Gerhardt a tiré du chlorure d'acétyle pour obtenir l'acide acétique anhydre :



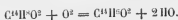
En présence du potassium, l'aldéhyde se comporte réellement comme un hydruure ; elle produit de l'acétyleure de potassium et dégage de l'hydrogène :

ESSENCE D'AMANDES AMÈRES :  $C^{14}H^6O^2$ .

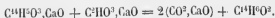
Il existe un grand nombre d'aldéhydes très intéressantes ; plusieurs sont produites par l'organisation : dans ce groupe, la plus importante de toutes est l'essence d'amandes amères que l'on appelle souvent *hydruure de benzoïle* depuis le beau travail de MM. Wächler et Liebig, ou bien aussi *aldéhyde benzoïque*.

Ce corps peut être obtenu synthétiquement par différentes méthodes :

1° Par la méthode ingénieuse de M. Cannizzaro, qui consiste à oxyder l'alcool benzoïque :



2° Par le procédé de Piria, en réduisant le benzoate de chaux par le formiate de chaux :



3° Par la méthode de MM. Grimaux et Lauth qui consiste à traiter par l'acide nitrique étendu et à 100° le chlorure de benzyle  $C^{14}H^7Cl$ .

4° Le toluène bichloré, qu'on obtient en faisant agir le chlore sur le toluène en vapeur et qui est identique avec le chlorobenzol  $C^{14}H^6Cl^2$ , engendre également, suivant M. Cahours, de l'essence d'amandes amères lorsqu'on le chauffe, en tubes scellés, avec de l'eau.

Ces réactions intéressantes ont donné lieu à une véritable industrie.

Un travail très intéressant publié par MM. Robiquet et Boutron est venu donner l'explication de la production de l'essence d'amandes amères qui s'engendre lorsque ces amandes sont soumises à l'action de l'eau bouillante.

Il a été démontré dans ce mémoire, que l'essence d'amandes amères ne



préexiste pas dans les amandes, mais qu'elle est le résultat d'une véritable fermentation qu'éprouve, sous l'influence d'un ferment spécial l'*émulsine*, la substance amère des amandes, qui est l'*amygdaline*.

Cette transformation de l'amygdaline donne non seulement l'essence d'amandes amères, mais aussi de l'acide cyanhydrique et du glucose; elle est représentée par la formule suivante :



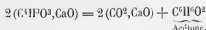
En faisant agir de la potasse alcoolique sur l'essence d'amandes amères, M. Cannizzaro a découvert l'alcool benzylique, qui est le premier alcool proprement dit de la série aromatique. L'éminent chimiste italien, dans une série d'importants mémoires, étudiant les dérivés de l'alcool benzylique, a mis en évidence le parallélisme de ces corps avec ceux de la série grasse. Par ses expériences ingénieuses et ses vues théoriques profondes, M. Cannizzaro a exercé une grande influence sur les progrès de la chimie organique.

Plusieurs essences, telles que l'essence de cannelle, se comportent dans leurs réactions chimiques comme l'essence d'amandes amères et doivent être considérées comme de véritables aldéhydes.

En s'oxygénant à l'air, l'essence d'amandes amères produit de l'acide benzoïque; dans les mêmes conditions, l'essence de cannelle forme de l'acide cinnamique.

#### ACÉTONES.

Lorsqu'on soumet à la distillation de l'acétate de chaux, on obtient un corps qui a été nommé *acétone* :



On connaît aujourd'hui un grand nombre de corps qui se produisent dans les mêmes conditions que l'acétone, aussi existe-t-il toute une famille d'*acétones*.

Les mémoires importants publiés dans ces derniers temps sur les acétones donnent une idée précise du caractère des travaux modernes qui ont pour but de faire connaître la véritable constitution des corps organiques.

Il résulte des beaux travaux de M. Chancel, auquel on doit la découverte intéressante de l'alcool propionique, que les acétones peuvent être considérées comme des aldéhydes dont une molécule d'hydrogène est remplacée par un équivalent d'un radical alcoolique immédiatement inférieur à celui de l'acide qui a produit l'acétone.

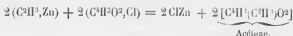
Comme les aldéhydes peuvent être considérées comme des hydrures de radicaux d'acides, il s'ensuit que les acétones sont des combinaisons de deux radicaux : l'un oxygéné, qui est le radical d'un acide de la série grasse; l'autre hydrocarboné, qui est un radical alcoolique.

La théorie ingénieuse de M. Chancel est représentée dans le tableau suivant :

Aldéhyde éthylique..	$C^4H^3O^2, H.$	Acétone éthylique..	$C^6H^6O^2 = C^4H^3(C^2H^3)O^2.$
— propylique.	$C^5H^3O^2, H.$	— propylique.	$C^{10}H^{10}O^2 = C^5H^5(C^5H^5)O^2.$
— butylique..	$C^8H^7O^2, H.$	— butylique..	$C^{14}H^{14}O^2 = C^8H^7(C^6H^7)O^2.$
amylique.	$C^{10}H^9O^2, H.$	— amylique..	$C^{18}H^{18}O^2 = C^{10}H^9(C^8H^9)O^2.$

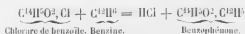
La présence de deux radicaux différents, dans les acétones, a été démontrée par les expériences que je vais résumer :

1<sup>re</sup> MM. Pebal et Freund ont opéré la synthèse de l'acétone en faisant agir du chlorure d'acétyle sur le méthylure de zinc :



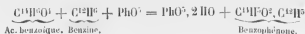
Cette action est générale; on peut obtenir les acétones en employant les chlorures de radicaux d'acides et les combinaisons de métaux et de radicaux alcooliques.

2<sup>e</sup> Méthode générale de production des acétones par MM. Grncarevic et Merz: ces chimistes ont fait réagir le chlorure d'un radical d'acide sur l'hydrocarbure correspondant, en présence du zinc qui ne paraît pas exercer une action directe :

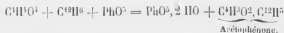


3<sup>e</sup> Autre méthode générale de M. Zincke.

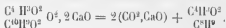
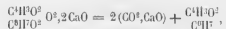
Elle consiste à faire agir l'acide phosphorique anhydre sur un mélange d'acide et d'hydrocarbure qui lui correspond :



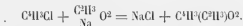
4<sup>e</sup> En s'appuyant sur cette constitution des acétones, M. Williamson est arrivé à produire, au moyen de l'acide phosphorique, des *acétones mixtes* dans lesquelles le carbure d'hydrogène ne correspond pas à l'acide employé :



M. Williamson a obtenu également des acétones mixtes en soumettant à la distillation des équivalents égaux de deux sels calcaires contenant des radicaux différents, tels que de l'acétate et du butyrate de chaux, ou bien de l'acétate et du valérienate de chaux :



5° M. Friedel a reproduit synthétiquement l'acétone en faisant agir le chlor-acétène sur l'alcool méthylique sodé :



M. Friedel est arrivé en outre, en fixant  $H^2$  sur les acétones, à produire des alcools d'une nature particulière désignés sous le nom d'iso-alcools, que j'ai signalés précédemment.

Dans un travail récent d'un haut intérêt, M. Chancel a étudié l'action que l'acide nitrique exerce sur les acétones; il a reconnu qu'il se forme, dans ce cas, des produits azotés qui dérivent des carbones homologues de l'hydrogène protocarboné, par la substitution de deux molécules d'acide hypoazotique à deux molécules d'hydrogène.

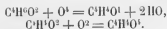
#### ACIDES DÉRIVÉS DES ALCOOLS MONOBASIQUES.

##### ACIDES DE LA SÉRIE GRASSE.

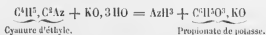
Chaque alcool donne naissance à un acide particulier qui diffère de l'alcool correspondant par 2 éq. d'hydrogène en moins et par 2 éq. d'oxygène en plus.

Ces acides peuvent se produire par différents procédés :

1° Par l'oxydation des alcools ou par celle des aldéhydes :



2° Par l'action de la potasse sur le cyanure du radical alcoolique immédiatement inférieur :



3° Le gaz des marais  $C^2H^4$ , traité par le chlore, donne du chloroforme  $C^2HCl^3$  qui, réagissant sur les éléments de l'eau, produit de l'acide formique :



4° Cet acide formique peut se produire synthétiquement par la méthode de M. Berthelot en hydratant  $C^2O^2$  :



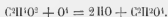
5° On obtient les acides alcooliques anhydres, par la méthode de Gerhardt, en faisant agir le chlorure du radical d'acide sur un sel anhydre de cet acide :



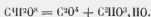
ACIDE FORMIQUE :  $C^2H^2O^4$ .

L'acide formique se produit par différentes méthodes :

- 1° Gehlen a isolé de l'organisme cet acide qui est sécrété par les fourmis.
- 2° Dœbereiner l'a obtenu, le premier, artificiellement en chauffant un mélange d'acide sulfurique, de peroxyde de manganèse et de sucre.
- 3° L'acide formique résulte de l'oxydation de l'esprit de bois :



4° D'après la méthode de M. Berthelot, on produit l'acide formique en chauffant un mélange d'acide oxalique et de glycérine : l'acide oxalique éprouve dans ce cas la transformation suivante :



5° Production synthétique réalisée par M. Berthelot :



6° Distillation de l'acide oxalique :



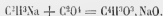
7° D'après Pelouze, l'acide cyanhydrique peut se transformer en formiate d'ammoniaque, et réciproquement :



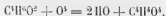
8° L'acide carbonique, en présence du potassium et de la vapeur d'eau, engendre également du formiate de potasse ; il se produit en même temps du carbonate de potasse.



L'acide acétique a été obtenu synthétiquement par M. Wanklin en faisant agir de l'acide carbonique sec sur du sodium méthyle :



L'acide acétique se produit principalement, soit par la distillation du bois, soit par l'acétification de l'alcool :



L'acide acétique anhydre a été découvert, comme je l'ai dit, par Gerhardt, en faisant agir le chlorure d'acétyle sur l'acétate de potasse :

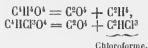


Je rappelle ici le beau travail de M. Cahours sur les densités de vapeurs dans lequel il a démontré que pour avoir une densité de vapeur de l'acide acétique qui soit constante, il faut la prendre vers 240 degrés; on trouve alors que la formule équivalente de l'acide acétique correspond à 4 volumes.

L'acide acétique se prête avec facilité aux phénomènes de substitution.

L'acide  $C^4H^3ClO^4$  a été obtenu et étudié par M. Leblanc.

On doit la découverte de l'acide trichloracétique  $C^4Cl^3HO^4$  à M. Dumas : cet acide se dédouble sous l'influence des bases comme l'acide acétique ordinaire :



M. Melsens, faisant agir l'amalgame de sodium sur l'acide trichloracétique, a produit *une substitution inverse* et reproduit l'acide acétique.

M. Bunsen, étudiant le corps qui se forme dans la distillation d'un mélange d'acétate de potasse et d'acide arsénieux, a obtenu le *cacodyle* :



Il a prouvé que ce corps remarquable agit comme un corps simple qui peut se combiner avec l'oxygène en différentes proportions pour former des acides et des bases : c'est un nouveau cyanogène.

Par sa netteté, par les difficultés qu'il présentait, le travail de M. Bunsen sur le cacodyle doit être considéré comme un des plus importants qu'on ait publiés en chimie organique.

M. Baeyer a débuté dans la science par un mémoire très important qui établissait l'existence d'un radical organo-métallique comparable au cacodyle, mais qui en différait par un équivalent de méthyle en moins.

#### ACIDES RETIRÉS DES CORPS GRAS.

Presque tous les acides gras ont été découverts, étudiés et analysés par M. Chevreul.

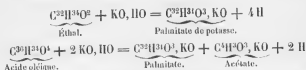
Lorsqu'on se rappelle à quelle époque M. Chevreul a publié ses belles recherches sur les corps gras, les difficultés que cet éminent chimiste a surmontées, les méthodes d'analyse qu'il a créées et le modèle parfait qu'il a laissé aux chimistes en leur montrant comment on sépare les uns des autres les corps qui se ressemblent le plus, comment on contrôle une réaction chimique comme la saponification, par des déterminations analytiques précises, on éprouve un sentiment d'admiration véritable pour une œuvre scientifique aussi complète et aussi utile.

Les acides caproïque,  $C^{12}H^{22}O^4$ , caprylique,  $C^{16}H^{32}O^4$ , caprique,  $C^{20}H^{40}O^4$ , butyrique,  $C^8H^{18}O^4$ , valérique,  $C^{10}H^{20}O^4$ , ont tous été découverts par M. Chevreul.

Il en est de même des acides margarique,  $C^{34}H^{70}O^4$ , stéarique,  $C^{36}H^{74}O^4$ , oléique,  $C^{36}H^{72}O^4$ .

J'ai découvert l'acide palmitique  $C^{32}H^{52}O^4$  en étudiant la saponification de l'huile de palme.

Cet acide a pris une certaine importance parce qu'il se produit dans plusieurs réactions chimiques :



La fabrication des bougies stéariques est due aux travaux de M. Chevreul ; c'est un des plus beaux présents que la chimie ait faits à l'industrie.

J'ai été assez heureux pour introduire un perfectionnement utile dans cette industrie.

Dans un travail sur la *saponification sulfurique*, que j'ai publié en 1835, j'ai démontré que l'acide sulfurique saponifie les corps gras, comme le font les alcalis, c'est-à-dire qu'il transforme les corps gras neutres en acide gras et en glycérine.

J'ai étudié les acides particuliers qui prennent naissance dans cette réaction et j'ai déclaré, dès 1835, qu'elle serait un jour utilisée dans la fabrication des bougies stéariques.

Ce que j'avais prévu s'est réalisé : à la dernière exposition universelle, plusieurs fabricants de bougies stéariques ont annoncé qu'ils opéraient leur saponification au moyen de l'acide sulfurique, en suivant les principes que j'avais donnés il y a quarante-cinq ans : on voit que l'industrie met souvent un temps assez long pour utiliser les indications que la science lui donne généreusement.

Lorsque les acides produits par la saponification sulfurique sont colorés, on les purifie par la distillation.

Quand, dans la fabrication des bougies, on ne fait pas usage de l'acide sulfurique pour saponifier les corps gras, c'est en général la chaux qui sert à la transformation de la substance grasse.

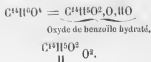
Il se produit un savon calcaire que l'on décompose ensuite par l'acide sulfurique.

Les acides gras sont purifiés par une pression opérée d'abord à froid et ensuite à chaud.

#### ACIDES DE LA SÉRIE AROMATIQUE.

M. Hofmann a donné ce nom à une série d'acides que l'on a retirés des résines et des baumes odorants.

Le plus remarquable de ces acides est l'acide benzoïque :



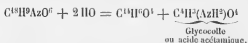
L'acide benzoïque a donné lieu à un grand nombre de recherches.

On le retire du benjoin par distillation, ou au moyen de la chaux qui forme du benzoate de chaux qu'on décompose ensuite par un acide.

Il se produit par l'oxydation de l'hydruure de benzoïle :



L'urine des animaux herbivores contient de l'acide hippurique,  $C^{18}H^{19}AzO^6$ ; cet acide, soumis à l'action de l'acide chlorhydrique, se dédouble en produisant de l'acide benzoïque et du glycocolle (sucre de gélatine) :



Le chlorure de benzoïle traité par l'eau donne aussi de l'acide benzoïque :

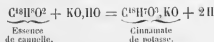


M. Kékulé, dans un mémoire très remarquable, a réalisé la synthèse de l'acide benzoïque en faisant agir du sodium et de l'acide carbonique sur la benzine monobromée :



Cette méthode découverte par M. Kékulé est générale : elle permet de produire les acides de la série aromatique, en traitant les carbures chlorés ou bromés par le sodium, en présence de l'acide carbonique.

L'acide cinnamique  $C^{18}H^{16}O^4$  a été obtenu par MM. Dumas et Péligot en oxydant son aldéhyde, qui est l'essence de cannelle  $C^{18}H^{18}O^2$  :



Dans un travail que j'ai publié sur les baumes en 1835, j'ai démontré que les baumes contiennent à la fois un principe qui, en s'oxydant, produit des résines, et un autre qui donne des acides tels que l'acide benzoïque ou l'acide cinnamique.

Le baume du Pérou et le styrax peuvent produire, par leur transformation sous l'influence des bases hydratées, des quantités considérables d'acide cinnamique.

#### GLYCOCOLLES.

##### ACIDES AMIDÉS DÉRIVÉS DES ACIDES MONOBASIQUES.

Aux acides dont j'ai parlé précédemment, se rattachent des corps que l'on désigne sous le nom générique de *glycocolles* et dont M. Cahours a fait connaître la constitution.

Les glycocolles sont des dérivés des acides monobasiques dans lesquels il

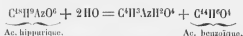
est remplacé par l'amidogène  $AzH^2$  : ces corps curieux présentent en quelque sorte des *propriétés mixtes*.

Ils ont, comme les acides d'où ils dérivent, conservé la propriété de s'unir aux bases; mais comme ils contiennent le composé  $AzH^2$ , ils jouissent aussi de quelques propriétés basiques.

Le glyocolle primitif a été nommé soit sucre de gélatine, soit acide acétamique,  $C^4H^3(AzH^2)O^4$ .

Braconnot l'a découvert en faisant agir de l'acide sulfurique sur de la gélatine.

M. Dessaignes l'a produit dans la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'acide hippurique :



M. Strecker a démontré qu'un acide cholique qui existe dans la bile peut, en se décomposant, produire de l'acide acétamique (sucre de gélatine) :



L'acide urique, en s'assimilant les éléments de l'eau, donne également du glyocolle :



M. Cahours a réalisé la synthèse du glyocolle en faisant agir l'ammoniaque sur les acides acétique monobromé ou monochloré :



Lorsqu'on traite une substance albumineuse par l'acide sulfurique, on obtient un glyocolle, la *leucine*, qui a pour formule  $C^{12}H^{14}AzH^2O^4$  et qui dérive de l'acide caproïque  $C^{12}H^{12}O^4$ .

MM. Cahours et Demarçay ont obtenu récemment les glyocolles œnanthylque et caprylique.

La leucine, ainsi que d'autres glyocolles, préexistent dans l'organisation animale et se concentrent dans différentes parties de l'organisme.

#### PHÉNOLS.

A la suite des alcools monoatomiques, viennent se placer des corps que l'on désigne sous le nom de *phénols*, qui jouent un rôle *mixte* et se comportent tantôt comme des alcools, tantôt comme des acides : c'est ce double rôle des phénols qui explique les noms différents qu'on leur a donnés.

Les phénols peuvent, comme les alcools, se partager en phénols monoatomiques et en phénols polyatomiques.



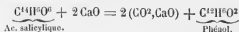
Le plus important de tous est le phénol ordinaire, qui a pour formule  $C^{12}H^6O^2$ ; on le considère quelquefois comme un hydrate d'oxyde de phényle,  $C^{12}H^5, O, H^6O$ ; on l'appelle souvent aussi acide phénique; on peut lui donner cette formule typique :



Il se rencontre avec la benzine dans les goudrons de houille; Runge, qui l'a découvert, l'avait appelé acide carbolique.

Le phénol peut se produire par différentes méthodes :

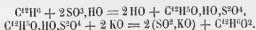
1<sup>re</sup> En décomposant l'acide salicylique par la chaux :



2<sup>re</sup> Le chlorure de phényle  $C^{12}H^5Cl$ , c'est-à-dire la benzine monochlorée, traitée par les alcalis caustiques, donne le phénol :



Il résulte des beaux travaux de MM. Wurtz, Dusart, Kékulé, que la benzine traitée par l'acide sulfurique donne un acide phénylsulfureux qui, par sa décomposition, produit du phénol :



Cette réaction est générale et s'étend à tous les homologues de la benzine.

Le phénol est un antiseptique et un antiputride puissant. On sait depuis longtemps que les fumées et les goudrons arrêtent les putréfactions : cette action préservatrice est due au phénol et à un autre corps qui se trouve dans les goudrons, la *créosote*.

M. Berthelot a démontré qu'en chauffant en vase clos à 280° du phénol  $C^{12}H^6O^2$  avec de l'acide iodhydrique, on reproduit de la benzine  $C^{12}H^6$ .

Le phénol peut échanger 2 équivalents d'hydrogène pour 2 éq. d'oxygène et former le quinone  $C^{12}H^4O^4$ .

Le phénol se prête facilement à tous les phénomènes de substitution; son hydrogène est remplacé d'une manière plus ou moins complète par Cl, Br, AzO<sup>4</sup>, etc.

Parmi les nombreux corps substitués produits par le phénol, le plus intéressant est celui qui a pour formule  $C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$ , connu depuis longtemps et que l'on a nommé successivement amer de Welter, acide picrique, acide carbazotique et qui est, comme le démontre la formule, du *phénol trinitré*.

Ce corps se produit dans l'action de l'acide nitrique sur presque toutes les substances organiques azotées.

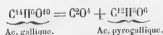
C'est M. Chevreul qui a démontré, le premier, que l'amer de Welter contenait, dans sa constitution, un composé oxygéné de l'azote.

Tous les corps qui contiennent ainsi, par substitution, des composés oxygénés de l'azote, sont fulminants et constituent de véritables poudres, tels que le fulmi-coton, la nitroglycérine, etc.

Un mélange de pierate de potasse et de chlorate de potasse forme une poudre brisante très énergique qu'on peut employer dans les torpilles.

J'ai dit qu'il existait des phénols polyatomiques.

L'acide gallique soumis à la distillation produit un corps que l'on désigne souvent sous le nom d'acide pyrogallique :



L'acide pyrogallique est un phénol-triatomique ; on doit le nommer pyrogallol.

L'acide pyrogallique mêlé avec une dissolution de potasse absorbe rapidement l'oxygène et forme une excellente liqueur eudiométrique ; il se produit dans ce cas une matière colorante très belle, la purpurogalline,  $C^{10}H^{16}O^{18}$ , qui a été découverte par M. Aimé Girard.

Dans cette série viennent se placer des corps très intéressants que M. Bacyer a étudiés sous les noms de phtaléines et que nous décrirons dans notre ouvrage.

#### ALCOOLS POLYATOMIQUES.

Les alcools polyatomiques sont aux alcools monoatomiques ce que les acides phosphorique, sulfurique, carbonique, oxalique, citrique, tartrique, etc., sont aux acides monoatomiques tels que l'acide nitrique.

Les acides monoatomiques comme l'acide nitrique sont saturés par un seul équivalent de base et ne réagissent que sur un équivalent d'alcool pour former des éthers ; tandis que les acides polyatomiques sont saturés par plusieurs équivalents de base et forment plusieurs séries d'éthers.

Il en est de même pour les alcools polyatomiques qui peuvent éthérifier plusieurs équivalents d'acide monoatomique et former, suivant leur atomieité, plusieurs séries d'éthers.

La polyatomieité dans les alcools a été établie pour la première fois en 1854 par M. Berthelot, qui a prouvé que la glycérine devait être considérée comme un alcool triatomique.

Cette découverte devait faire supposer qu'on trouverait des alcools polyatomiques et surtout des alcools diatomiques qui viendraient se placer entre les alcools monoatomiques et l'alcool triatomique, qui est la glycérine.

C'est cette prévision qui a été réalisée en 1856 par M. Wurtz, auquel on doit la découverte si importante des *glycols* : ces corps sont des alcools diatomiques intermédiaires, par leur composition et leurs propriétés, entre l'alcool et la glycérine ; c'est ce que rappelle la dénomination de *glycol*.

J'ai dit que les alcools monoatomiques dérivent d'une double molécule d'eau :



Les glycols contiennent 4 éq. d'oxygène et dérivent de 4 équivalents d'eau  $\text{H}^2 \text{O}^4$ , dans lesquels  $\text{H}^2$  est remplacé par des carbures d'hydrogène

alcooliques qui sont des radicaux diatomiques pouvant se substituer à un double équivalent d'hydrogène.

C'est en raison de cette diatomicité des carbures alcooliques tels que  $C^4H^4$ , que, dans leur réaction sur le chlore, le brome, l'iode, ils forment des composés tels que :

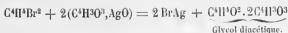


Les beaux travaux de M. Wurtz sur les glycols ont fait connaître les corps suivants :

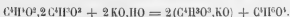
Glycol ordinaire.....	$C^4H^6O^4 = \frac{C^4H^4}{H^2} O^4.$
Propylglycol.....	$C^6H^8O^4 = \frac{C^6H^6}{H^2} O^4.$
Butylglycol.....	$C^8H^{10}O^4 = \frac{C^8H^8}{H^2} O^4.$
Amylglycol .....	$C^{10}H^{12}O^4 = \frac{C^{10}H^{10}}{H^2} O^4.$
Hexylglycol.....	$C^{12}H^{14}O^4 = \frac{C^{12}H^{12}}{H^2} O^4.$
Octylglycol.....	$C^{16}H^{18}O^4 = \frac{C^{16}H^{16}}{H^2} O^4.$

Le glycol ordinaire  $C^4H^6O^4$  est le plus important de tous.

M. Wurtz l'a obtenu en faisant agir, à chaud, le bromure d'éthylène  $C^2H^4Br^2$  sur l'acétate d'argent :

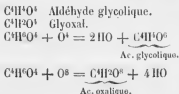


Il a obtenu le glycol en décomposant par la potasse le glycol diacétique :



M. Atkinson a substitué, dans cette préparation, l'acétate de soude à l'acétate d'argent.

Les corps oxydants produisent sur le glycol les réactions suivantes :



ACTION DU SODIUM.



## ACTION DES HYDRACIDES.



## ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

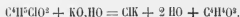


Le glycol dichlorhydrique n'est autre que la liqueur des Hollandais  $\text{C}^4\text{H}^4\text{Cl}^2$ , qui se produit dans l'action du chlore sur l'éthylène.

## ACTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE.

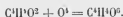


De tous les dérivés du glycol, le plus intéressant est l'oxyde d'éthylène  $\text{C}^4\text{H}^4\text{O}^2$ , qui se produit dans l'action de la potasse sur le glycol monochlorhydrique :



Ce corps est isomérique avec l'aldéhyde; il correspond à la liqueur des Hollandais  $\text{C}^4\text{H}^4\text{Cl}^2$ ; il s'unit aux acides, fonctionne comme une base; il n'est pas azoté!

En réagissant sur l'ammoniaque, il produit des bases doubles; sous l'influence de l'oxygène et du noir de platine, il donne l'acide glycolique :



Par l'action de l'amalgame de sodium et de l'eau qui donne de l'hydrogène naissant, l'oxyde d'éthylène reproduit l'alcool vinique :



On peut donc ainsi revenir d'un alcool diatomique à un alcool monatomique; comme on a pu, en partant d'un carbure d'hydrogène  $\text{C}^4\text{H}^4$  correspondant à un alcool monatomique, produire le glycol qui est un alcool diatomique.

L'action de l'eau sur l'oxyde d'éthylène est des plus remarquables; il se forme d'abord du glycol :



Mais la réaction ne s'arrête pas là; il se produit en outre des alcools polyatomiques résultant de condensations successives que subit la molécule d'oxyde d'éthylène au moment de sa combinaison avec l'eau :



Ces faits si remarquables sont extraits des travaux de M. Wurtz sur les glycols ; ils sont regardés par tous les chimistes comme une œuvre scientifique de premier ordre.

#### ACIDES DIATOMIQUES DÉRIVÉS DES GLYCOLS.

Il existe un certain nombre d'acides diatomiques qui dérivent des glycols par oxydation, comme l'acide acétique dérive de l'alcool vinique, comme l'acide formique dérive de l'alcool méthylique :



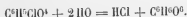
Cet acide peut être produit par différentes méthodes.

1° M. Wurtz a obtenu l'acide lactique en oxydant le propylglycol sous l'influence du noir de platine.



D'après cette formule typique, on voit que pour changer le propylglycol en acide lactique il suffit, dans le propylène typique, de remplacer H<sup>2</sup> par O<sup>2</sup>.

2° Action de l'eau sur l'acide chloro-propionique :

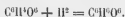


Dans cette réaction on voit le radical HO<sup>2</sup>, appelé souvent *hydroxyle*, se mettre à la place du chlore enlevé.

3° D'après M. Strecker, l'acide lactique se rattacherait à l'aldéhyde vinique.

L'aldéhyde chauffée avec de l'acide cyanhydrique et de l'eau produit une base C<sup>6</sup>H<sup>7</sup>AzO<sup>3</sup> nommée *alanine*, qui au contact de l'acide nitreux se change en acide lactique.

4° Un acide pyrogéné de l'acide tartrique, l'acide pyruvique C<sup>3</sup>H<sup>4</sup>O<sup>6</sup>, soumis à l'influence hydrogénante de l'amalgame de sodium, produit de l'acide lactique :



5° *Fermentation lactique.* — Dans un travail que j'ai publié en collaboration avec M. Boutron, nous avons donné le nom de *fermentation lactique* à la transformation que des matières neutres, telles que les sucres, la dextrine, etc., éprouvent sous l'influence d'un ferment spécial que nous avons appelé le *ferment lactique*. Nous avons expliqué ainsi la formation si fréquente de l'acide lactique dans l'organisation végétale ou animale.

Il résulte de notre travail que, quand le lait, le bouillon, le suc de bette-

raves, les sucs de fruits s'acidifient, c'est qu'il se forme dans ces liquides un ferment spécial, le ferment lactique, qui produit sur les corps neutres une modification isomérique et les change en acide lactique.

On arrête toute fermentation lactique en tuant le ferment qui la détermine : tel est le principe de la conservation du lait, du bouillon, du suc de betteraves, etc.

En évitant la destruction de ce ferment lactique, comme nous l'avons fait dans nos recherches, on peut avec une petite quantité de ferment lactique produire des proportions considérables d'acide lactique.

C'est dans ce mémoire que nous avons émis pour la première fois ce principe qui a été confirmé par toutes les observations ultérieures : *c'est qu'un ferment spécial correspond à chaque espèce de fermentation.*

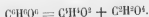
Les propriétés de l'acide lactique ont été déterminées par Pelouze dans un de ses plus beaux mémoires ; il a prouvé que, par l'action de la chaleur, l'acide lactique donne d'abord de l'acide lactique anhydre  $C^6H^5O^5$  et ensuite un corps cristallisé neutre qui est la lactide  $C^6H^4O^4$  ; cette lactide en réagissant sur l'ammoniaque produit la lactamide :



Le perchlorure de phosphore agissant sur l'acide lactique donne le chlorure de lactyle :



L'acide sulfurique étendu, dédouble l'acide lactique en aldéhyde et en acide formique :



Soumis à des influences hydrogénantes, l'acide lactique se transforme en acide propionique :

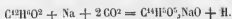


L'acide lactique forme avec chaque alcool trois éthers distincts.



M. Cahours ayant démontré que l'essence de *Gaultheria procumbens* est un salicylate de méthylène, on peut préparer facilement aujourd'hui l'acide salicylique en décomposant cet éther naturel par la potasse.

On doit aussi à M. Kolbe un mode très remarquable de production synthétique de l'acide salicylique, qui consiste à faire arriver un courant d'acide carbonique bien sec dans du phénol auquel on ajoute de temps à autre du sodium, ou plus simplement sur du phénate de soude soigneusement desséché :



L'acide salicylique possède les propriétés antiseptiques du phénol ; ses sels sont employés en médecine pour le traitement de la goutte et aussi comme fébrifuge : son emploi exagéré est dangereux.

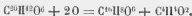
ACIDE VANILLIQUE :  $C^{10}H^8O^6$ .

On est arrivé récemment à produire artificiellement l'arome de la vanille.

MM. Tiemann et Haarmann ont obtenu l'acide vanillique en oxydant, au moyen d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique étendu, la *vanilline* :



Cette vanilline est un composé qui résulte du dédoublement d'un glucoside, la *coniférine*, qui existe dans les conifères :



Cet acide est le type des acides diatomiques.

*Production.* — L'acide oxalique se produit dans un grand nombre de réactions :

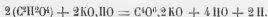
1° En oxydant par l'acide nitrique la plupart des substances organiques neutres, tels que les sucres, l'amidon, la cellulose ;

2° Par l'oxydation du glycol vinique :



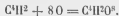
3° M. Drechsel a obtenu synthétiquement l'acide oxalique en désoxydant l'acide carbonique  $C^4O^8$  par l'amalgame de sodium en présence de l'eau.

4° On produit de l'acide oxalique en faisant agir sur de l'acide formique de l'hydrate de potasse en fusion :

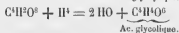
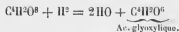


5° L'eau, le cyanogène et l'acide chlorhydrique donnent de l'acide oxalique.

6° L'acétylène, oxydé par le permanganate de potasse, produit de l'acide oxalique :

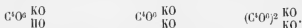


Les corps réducteurs agissent de la façon suivante sur l'acide oxalique

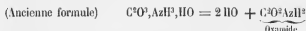


Je rappelle ici que Dulong proposa, pour la première fois, de considérer l'acide oxalique comme un hydracide  $C^4O^8, H^2$ . C'est cette hypothèse qui a été reprise dans ces derniers temps.

L'analyse des différents oxalates de potasse faite par Wollaston, lui a permis de donner une confirmation expérimentale de la loi des proportions multiples émise par Dalton :



C'est en distillant l'oxalate d'ammoniaque que M. Dumas fit la découverte si importante des *amides* :



Balard isola la première amide acide, l'acide oxamique, en soumettant à la distillation le bioxalate d'ammoniaque :



#### HOMOLOGUES DE L'ACIDE OXALIQUE.

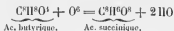
Il existe un grand nombre d'acides homologues de l'acide oxalique, qui sont diatomiques comme lui et qui contiennent, comme lui, 8 éq. d'oxygène.

Je n'en citerai que deux, l'acide succinique  $C^8H^6O^8$  et l'acide subérique  $C^{10}H^{14}O^8$ .

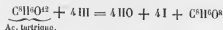
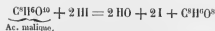
L'acide succinique ne se forme pas seulement dans la distillation du succin, il se produit aussi dans l'action de l'acide nitrique sur les corps gras.

M. Pasteur a trouvé dans les vins une petite quantité d'acide succinique qui est, selon lui, un produit constant de la fermentation du sucre.

L'acide butyrique, traité par un grand excès d'acide nitrique, donne de l'acide succinique :



Les acides malique et tartrique chauffés avec de l'acide iodhydrique à 120 degrés, dans des tubes scellés, se trouvent réduits et changés en acide succinique :



Lo malate de chaux soumis à l'action des ferments qui s'engendrent dans la décomposition du caséum, éprouve, d'après Liebig, une réduction et se transforme partiellement en succinate de chaux.

L'acide succinique a été obtenu par M. Maxwell Simpson au moyen de



l'éthylène  $C^4H^4$  : il a transformé d'abord l'éthylène en dibromure  $C^4H^4Br^2$ , qu'il a changé facilement ensuite en dicyanure  $C^4H^4(C^2Az)^2$ . Ce composé, qui peut être considéré comme l'éther dicyanhydrique du glycol, traité par une dissolution bouillante de potasse, donne du succinate de potasse, et dégage de l'ammoniaque :



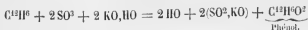
Je dirai plus loin le parti que M. Jungfleisch a tiré de cette réaction pour résoudre une des questions les plus intéressantes de la chimie organique.

L'acide subérique  $C^{16}H^{14}O^8$  a été découvert par M. Chevreul, en étudiant les produits d'oxydation du liège par l'acide nitrique.

Cet acide s'obtient, avec une plus grande facilité, en traitant par l'acide nitrique bouillant l'acide margarique ou l'acide stéarique.

#### PHÉNOLS DIATOMIQUES.

J'ai dit qu'on obtenait le phénol en formant d'abord un acide sulfo-conjugué avec la benzine et l'acide sulfurique, et en décomposant ensuite cet acide double par la potasse hydratée :



En produisant un acide double avec le phénol et en le décomposant par la potasse, on obtient un nouveau phénol qui contient  $O^4$  au lieu de  $O^2$  et qui est un phénol diatomique :



Ce procédé est général et s'applique aux homologues de la benzine.

#### ORCINE : $C^{12}H^8O^4$ .

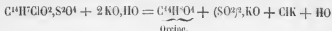
Cette substance a été découverte par Robiquet dans certains lichens : elle résulte du dédoublement d'un acide orsellique, qui provient lui-même de la décomposition d'une matière appelée *érythrine*, qui préexiste dans les lichens.

L'orcine, d'après un beau travail de M. de Luynes, doit être considérée comme un phénol diatomique ; elle peut échanger successivement 2 éq. d'hydrogène contre 2 éq. de radicaux d'acides ou d'alcools pour former de véritables éthers : c'est un di-phénol qui appartient à la série tolnique.

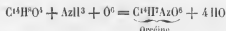
MM. Vogt et Henninger ont pu réaliser la synthèse de l'orcine à l'aide de la méthode générale qui permet de produire les phénols en partant des carbures correspondants.

Le toluène  $C^{14}H^8$  est traité par le chlore qui donne un produit de substitution  $C^{14}H^7Cl$  : ce corps mélangé à l'acide sulfurique concentré engendre un

acide sulfo-conjugué, l'acide chloro-crésyl-sulfureux  $C^{14}H^7ClO^2, S^2O^4$ ; cet acide soumis à l'action de l'hydrate de potasse produit l'orcine :



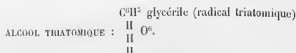
La réaction principale de l'orcine, celle qui lui donne une grande importance industrielle, est produite par l'ammoniaque et l'oxygène. Si l'on expose à l'air un mélange d'orcine et d'ammoniaque, il se forme une belle couleur violette qui est l'*orceline* :



C'est cette réaction qui se produit lorsqu'on arrose certains lichens avec de l'ammoniaque, elle donne naissance à la matière colorante connue sous le nom d'*orseille*.

Le tournesol se forme dans des conditions semblables.

#### GLYCÉRINE : $C^6H^8O^6$ .



La glycérine a été découverte en 1779 par Scheele qui l'a décrite sous le nom de principe doux des huiles; elle a été étudiée ensuite par M. Chevreul, puis par Pelouze et en dernier lieu par M. Berthelot.

C'est M. Berthelot qui a établi le rôle chimique de la glycérine, en démontrant que ce corps se comportait dans toutes ses réactions comme un alcool triatomique.

En se basant sur ce fait capital, M. Berthelot a pu rendre compte de la constitution des corps gras et reproduire synthétiquement tous les corps gras naturels.

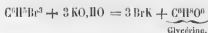
Il serait difficile de citer, en chimie organique, un travail plus important que celui qui a été publié par M. Berthelot sur le rôle de la glycérine et sur la synthèse des corps gras.

On doit à M. Wurtz une synthèse très intéressante de la glycérine.

Le propylène  $C^6H^6$  forme sous l'influence de l'iode un composé  $C^6H^5I$ , qui n'est autre que l'iodure d'allyle; ce corps soumis à l'action du brome perd son iode et devient



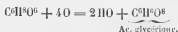
Ce composé traité par la potasse produit la glycérine :



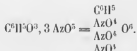
La glycérine se décompose vers 300 degrés et donne naissance à de l'acroléine qui est l'aldéhyde allylique :



La glycérine, sous l'influence de l'oxygène, se comporte comme un alcool :



La glycérine soumise à l'action de l'acide nitrique donne naissance à de la nitroglycérine :



On peut donc considérer la nitroglycérine comme une glycérine dans laquelle 3 éq. d'hydrogène sont remplacés par 3 éq. de  $\text{AzO}^4$ .

On sait que la nitroglycérine détone violemment par le choc, le frottement, et par certaines vibrations calorifiques.

La dynamite est un mélange de 75 p. de nitroglycérine et de 25 p. d'une terre siliceuse très poreuse (Kieselguhr).

La dynamite ne présente plus les dangers de la nitroglycérine, elle fuse sur les charbons et détone surtout par l'explosion d'une capsule fulminante.

L'action des acides sur la glycérine, qui a été étudiée d'une manière si complète par M. Berthelot, peut se représenter par les formules typiques suivantes :

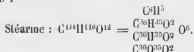
#### ÉTHERS FORMÉS PAR LES HYDRACIDES :

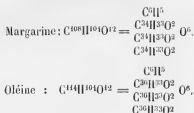


#### ÉTHERS FORMÉS PAR LES ACIDES OXYGÈNES :



M. Berthelot a reproduit synthétiquement les corps gras naturels en chauffant, sous pression, les acides gras avec de la glycérine ; il a obtenu ainsi la stéarine, la margarine et l'oléine que M. Chevreul avait découvertes dans les corps gras naturels :





Les corps gras naturels sont donc des tristéarine, trimargarine, trioléine. M. Berthelot a découvert des mono et distéarines, des mono et dimargarines qui n'existent pas dans les corps gras : dans ce cas, la synthèse chimique dépasse donc la production organique.

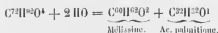
On doit à M. Rebul un beau travail sur les *éthers du glycide* : ce sont des composés qui diffèrent des éthers de la glycérine par les éléments de l'eau, et qui en s'hydratant reproduisent les éthers déconvertis par M. Berthelot.

Tous les corps gras ne sont pas des éthers à base de glycérine.

M. Chevreul a démontré que le blanc de baleine, qui est le spermacéti et que l'on appelle aussi cétine, donne par sa saponification un alcool particulier, solide, qu'il a nommé *éthol* :



Il existe dans la cire une substance, la myricine  $C^{72}H^{92}O^4$ , qui en se saponifiant donne aussi un alcool qui est la mélissine  $C^{60}H^{62}O^3$  :



Cette déconverte importante est due à M. Brodie.

La cire du Japon soumise à l'action des alcalis donne un acide particulier, l'acide cérotique  $C^{34}H^{54}O^4$ , et un nouvel alcool solide, la cérotine  $C^{54}H^{56}O^2$ .

#### AUTRES ALCOOLS POLYATOMIQUES.

On retire de certains lichens une substance appelée *érythrine* qui est un éther naturel formé par l'acide orcellique avec un alcool tétratomique appelé *érythrite*,  $C^8H^{10}O^8$ .

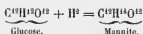
L'érythrite est une belle substance cristallisée dont les caractères chimiques ont été déterminés par M. Berthelot et par M. de Luynes.

C'est à la suite de ces travaux remarquables que l'érythrite a été considérée comme un alcool tétratomique.

D'après M. Berthelot, la *pinite* et la *quercite*, qui ont la même composition  $C^{12}H^{12}O^{10}$ , seraient des alcools pentatomiques : la quercite est le principe sucré du gland de chêne; la pinite est serrétée par certains pins.

Le *mannite*  $C^{12}H^{14}O^{12}$  est le produit cristallin que l'on retire de la manne : il résulte des travaux de M. Berthelot que ce corps fonctionne comme un alcool hexatomique.

On peut produire artificiellement la mannite en hydrogénant du glucose :



Sous l'influence de l'oxygène et du noir de platine, la mannite se déshydrogène et forme l'aldéhyde mannitique  $C^{12}H^{12}O^{12}$ , la *mannitose*, qui est isomère du glucose.

Il existe une mannite hexanitrique  $C^{12}H^6O^6 (AzO^5)^6$  : la formation de ce composé démontre la nature hexatomique de la mannite.

D'après M. Berthelot, auquel on doit toutes ces recherches qui établissent la constitution véritable d'un grand nombre de corps sucrés et qui les assimilent aux alcools polyatomiques, les glucoses  $C^{12}H^{12}O^{12}$  seraient des aldéhydes d'un alcool hexatomique qui est la mannite.

#### ACIDES ORGANIQUES DES VÉGÉTAUX.

On rencontre dans les végétaux un grand nombre d'acides qui ne rentrent pas dans les séries précédentes, mais qui ont donné lieu à des découvertes très intéressantes que je vais résumer.

Les acides des végétaux sont polybasiques, comme Liebig l'a démontré dans un important mémoire ; et en outre ils ont presque tous la propriété de produire, par l'action de la chaleur, des acides pyrogénés, d'après la loi de formation qui a été découverte par Pelouze.

#### ACIDE TARTRIQUE : $C^6H^4O^{10}$ , 2HO.

Cet acide a été découvert par Scheele en 1770 qui l'a retiré de la crème de tartre.

Il peut être produit artificiellement par différentes méthodes.

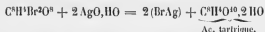
Liebig l'a obtenu en traitant le sucre de lait par l'acide nitrique.

MM. Perkin et Duppa et M. Kékulé ont produit artificiellement l'acide tartrique au moyen de l'acide succinique.

L'acide succinique  $C^8H^6O^8$  soumis à l'action du brome donne le composé :



Cet acide succinique dibromé, traité par l'oxyde d'argent, se change en acide tartrique :



L'acide tartrique naturel cristallise en prismes obliques à base rhombe : ces cristaux sont affectés de dissymétrie, c'est-à-dire présentent des facettes hémiédriques ; ils n'obéissent pas à la loi de symétrie des cristaux découverte par Haüy.

L'acide tartrique naturel dévie à droite le plan de polarisation ; on dit qu'il est

*dextrogyre*; on le nomme souvent *dextrotartrique* pour le distinguer d'autres variétés d'acide tartrique, qui n'ont pas la même action sur la lumière polarisée.

Il résulte du travail que j'ai publié sur l'acide tartrique, que cet acide éprouve les modifications suivantes sous l'influence de la chaleur :

$C^8H^4O^{10}, 2HO$  Acide tartrique, acide diatomique.

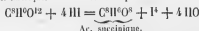
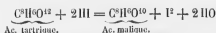
$C^8H^4O^{10}, 1\frac{1}{2}HO$  Acide tartralique.

$C^8H^4O^{10}, HO$  Acide tartrélique.

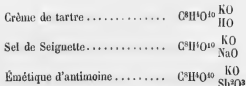
$C^8H^4O^{10}$  Acide tartrique anhydre.

J'ai reconnu que, dans ces acides, la capacité de saturation est représentée par la quantité d'eau qu'ils contiennent : c'est ainsi que j'ai étendu à la chimie organique, pour la première fois en 1837, les observations de polyatomicité que Graham avait faites sur les hydrates d'acide phosphorique.

L'acide tartrique soumis à l'action hydrogèneante de l'acide iodhydrique donne des acides malique et succinique :



L'acide tartrique, qui est un acide diatomique, produit les sels suivants :



Il existe plusieurs sortes d'émétiques dans lesquelles KO est remplacé par d'autres bases à un équivalent d'oxygène, comme M. Dumas l'a reconnu : on produit aussi des émétiques qui contiennent d'autres sesquibases que  $Sb^2O^3$ , telles que  $Fe^2O^3$ .

Dans les émétiques, la combinaison de  $C^8H^4O^{10}$  avec le composé  $M^2O^3$ , constitue peut-être un acide double.

#### ACIDE RACÉMIQUE OU PARATARTRIQUE.

En 1820, M. Kestner de (Thann) trouva dans les tartres d'Autriche, de Hongrie et surtout d'Italie, un acide isomérique de l'acide tartrique, mais qui en différait par ses caractères physiques et chimiques; il nomma cet acide racémique ou paratartrique : cet acide précipite le chlorure de calcium, ce que ne fait pas l'acide tartrique, et n'exerce aucune action sur le plan de polarisation.

M. Pasteur, prenant pour réactif la lumière polarisée, est arrivé à établir la

constitution réelle de l'acide paratartrique, dans un travail très remarquable que je vais résumer. Ces découvertes de M. Pasteur présentent une belle application de la physique et de la cristallographie à la chimie.

En examinant l'acide tartrique et ses sels, M. Pasteur est parvenu à démontrer que l'acide tartrique peut se présenter sous deux modifications que caractérisent à la fois l'appareil de polarisation et l'observation microscopique. Les modifications n'obéissent pas à la loi de symétrie des cristaux; elles sont dissymétriques et ont sur la lumière polarisée des actions égales, mais inverses.

L'une de ces modifications est hémihédrique à droite et dévie vers la droite la lumière polarisée: c'est ce qu'on appelle l'*acide tartrique droit*: l'autre est hémihédrique à gauche et dévie vers la gauche le plan de polarisation des rayons lumineux, c'est l'*acide tartrique gauche*.

En dehors de ces différences cristallographiques et optiques, l'acide droit et l'acide gauche sont parfaitement identiques.

Ce savant éminent a démontré, et c'est là sa grande découverte, que l'acide paratartrique est une combinaison naturelle des deux acides droit et gauche; c'est pour cette raison que l'acide paratartrique n'exerce pas d'action sur la lumière polarisée.

M. Pasteur a retiré de l'acide paratartrique naturel, les deux acides droit et gauche qui s'y trouvent, et a pu refaire ensuite synthétiquement l'acide primitif en combinant entre eux les deux acides qui le constituent.

M. Pasteur est arrivé à ce résultat important par différentes méthodes; la plus expéditive est la suivante:

Certaines moisissures, telles que le *Penicillium glaucum*, détruisent l'acide paratartrique et agissent beaucoup plus rapidement sur l'acide droit que sur l'acide gauche: en faisant donc agir le *Penicilium* sur l'acide paratartrique et arrêtant la décomposition au moment convenable on obtient l'acide gauche.

Quant à l'acide droit il est toujours facile à préparer, car il forme l'acide ordinaire.

En prenant des poids égaux d'acide droit et d'acide gauche, M. Pasteur a vu les deux acides s'unir avec dégagement de chaleur et reproduire l'acide racémique ou paratartrique: cette expérience est certainement une des plus belles de la chimie organique.

Les découvertes de M. Pasteur sont fécondes et devaient s'étendre à d'autres corps. Ainsi M. Le Bel ayant reconnu que l'alcool amylique synthétique est optiquement neutre, n'a pas hésité à considérer ce corps comme résultant de l'union de deux alcools doués de pouvoirs rotatoires égaux et contraires: faisant usage du *Penicilium glaucum*, il est arrivé, dans un travail très remarquable, à séparer de l'alcool amylique inactif, un alcool deviant à gauche le plan de polarisation.

#### CAUSE DU POUVOIR ROTATOIRE.

Biot a dit dans ses mémoires que les corps créés par l'organisme jouissaient seuls du pouvoir rotatoire et que les substances créées artificiellement en étaient dépourvues.

M. Jungfleisch, dans un mémoire très intéressant, a démontré, de la façon suivante, que cette opinion ne pouvait pas être admise.

En s'appuyant sur les travaux de M. Berthelot, on produit de l'acétylène  $C^2H^2$  en combinant directement  $C + H$  sous l'influence de l'électricité.

Les actions hydrogénantes changent  $C^2H^2$  en éthylène  $C^2H^4$ .

Par l'action du brome l'éthylène se transforme en  $C^2H^4Br^2$ .

M. Simpson a prouvé que  $C^2H^4Br^2$  peut se changer facilement en  $C^4H^4(C^2Az)^2$ . Ce corps traité par l'acide nitrique donne de l'acide succinique :



Cet acide succinique obtenu ainsi artificiellement, soumis à l'action du brome, devient  $C^8H^4Br^2O^8$ , qui, sous l'influence de l'oxyde d'argent hydraté, donne de l'acide tartrique inactif, comme l'ont démontré MM. Perkin et Duppa.

M. Jungfleisch, chauffant alors pendant longtemps dans l'eau cet acide tartrique inactif artificiel, l'a changé en acide paratartrique.

Dédoublant enfin l'acide paratartrique en acide droit et gauche, il a obtenu ainsi des acides qui agissent sur la lumière polarisée et qui cependant résultent d'une synthèse organique en partant de  $C + H + O$ .

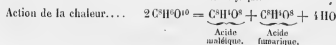
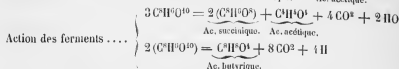
La question soulevée par Biot est donc absolument résolue par le beau travail de M. Jungfleisch ; et l'on sait aujourd'hui que le pouvoir rotatoire n'est pas une propriété physique que la vie seule engendre, puisqu'on la constate dans des corps produits par la synthèse.

#### ACIDE MALIQUE : $C^8H^4O^8, 2 HO$ .

Cet acide est diatomique comme l'acide tartrique ; il existe dans un grand nombre de fruits ; il a été isolé en 1783 par Scheele.

Cet acide produit, par l'action de la chaleur, des acides pyrogénés que Pelouze a étudiés.

Il se dédouble sous l'influence des réactifs et par celle des ferments.



M. Kékulé a démontré qu'on pouvait obtenir un acide malique qui n'a pas d'action sur la lumière polarisée, en décomposant par l'oxyde d'argent l'acide succinique monobromé :





L'éther nitreux, abandonné à une décomposition spontanée, produit également de l'acide malique artificiel inactif.

ASPARAGINE :  $C^8H^8Az^2O^6$ .

A l'histoire de l'acide malique se rattache une belle substance cristalline découverte par Robiquet, que l'on trouve dans les tiges d'asperge et dans d'autres végétaux, tels que le houblon, la guimauve, la réglisse : cette matière a été nommée asparagine,  $C^8H^8Az^2O^6$ .

On peut considérer cette substance comme une amide malique  $C^8H^4O^6(AzH^2)^2$  : il suffit en effet de lui donner de l'eau pour la transformer en malate d'ammoniaque :

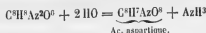


L'asparagine traitée par l'acide nitreux  $AzO^3$ , produit de l'acide malique qui dévie à gauche le plan de polarisation, comme l'acide malique naturel.



L'asparagine est lévogyre ; elle joue le rôle d'un acide faible ou d'une base faible.

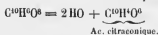
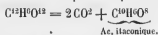
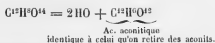
Elle donne de l'acide aspartique par l'action des acides :



ACIDE CITRIQUE :  $C^{12}H^6O^{11}, 3HO$ .

Cet acide est triatomique ; son atomicité a été déterminée par Liebig.

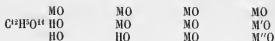
Les modifications que cet acide éprouve sous l'influence de la chaleur confirment la loi de Pelouze sur les acides pyrogénés :



La potasse en fusion transforme l'acide citrique en acides oxalique et acétique :



Les citrates sont représentés par les formules générales suivantes :



M. Grimaux, en collaboration avec M. Adam, vient, par une très belle synthèse, de reproduire artificiellement l'acide citrique.

Il a en outre présenté sur la constitution de l'acide citrique et des citrates des considérations théoriques très intéressantes que nous exposerons dans notre ouvrage.

#### ACIDES GÉLATINEUX DES VÉGÉTAUX (PECTOSE, PECTINE, ACIDE PECTIQUE).

On savait depuis longtemps que les sucres de fruits abandonnés à eux-mêmes se prenaient en gelée en donnant naissance à un acide gélatineux que Braconnot a étudié sous le nom d'acide pectique.

Mais toutes les questions qui se rapportent à l'origine et à la formation des corps gélatineux des végétaux étaient obscures : je crois les avoir éclaircies dans une série de mémoires que j'ai publiés sur ces différents corps.

Les résultats principaux que j'ai obtenus se résument ainsi :

Il existe dans les tissus des végétaux une substance insoluble que j'ai nommée *pectose*, qui, par l'action des réactifs, principalement sous l'influence des acides et d'un ferment, éprouve une série de transformations polymériques ; elle devient d'abord soluble dans l'eau et produit les *pectines*, qui sont des acides faibles et gommeux. — Par l'action du ferment spécial, la pectose, les pectines se changent en acides gélatineux, acides pectiques, qui produisent les gelées végétales ; — en dernier lieu, les acides pectiques peuvent se modifier encore, surtout par les alcalis en excès, et donner de l'acide métapectique qui est soluble dans l'eau et comparable à l'acide malique.

Tous ces corps polymériques dérivent d'une molécule organique qui, dans sa plus grande simplicité, est représentée par la formule  $C^6H^{10}O^7$  : c'est elle qui, en s'ajoutant plusieurs fois à elle-même, produit les pectines et les acides pectiques.

Ces faits ont reçu d'utiles applications dans la fabrication du sucre.

#### TANNINS, SUBSTANCES ASTRINGENTES DES VÉGÉTAUX.

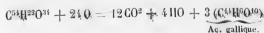
Il existe dans l'organisation végétale plusieurs espèces de tannin ; c'est celui qui se trouve dans l'écorce de chêne et dans la noix de galle qui est le plus important et qui a été le mieux étudié.

Pelouze, dans un beau mémoire sur le tannin, a donné le moyen de retirer de la noix de galle du tannin pur en employant l'éther hydraté.

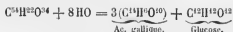
Le tannin a pour formule



Le tannin s'altère facilement sous l'influence des acides, des alcalis, des ferments et par l'action de l'oxygène :



La décomposition du tannin a été étudiée par Robiquet; elle est représentée par la formule suivante :



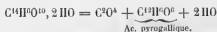
Dans ce cas le tannin se comporte comme un glucoside.

L'acide gallique se prête aux phénomènes de substitution qui ont été étudiés par M. Grimaux dans un mémoire très intéressant; ce chimiste a obtenu :



Les chlorures de radicaux organiques agissent sur l'acide gallique; il se dégage dans ce cas de l'acide chlorhydrique et les radicaux organiques remplacent l'hydrogène.

L'acide gallique, soumis à la distillation, produit l'acide pyrogallique qui est un phénol triatomique, ainsi que nous l'avons dit précédemment :



#### ALCALIS ORGANIQUES NATURELS.

Je n'insisterai pas sur les travaux relatifs à cette classe de corps organiques; ils seront exposés dans notre Encyclopédie.

Je me contenterai seulement de dire ici que ce fut un événement considérable en chimie que la découverte de la première base organique, la morphine, qui est due à Serturner, et celle de la quinine faite en 1820 par Pelletier et Caventou.

Depuis cette époque, le nombre des alcaloïdes s'est accru rapidement, grâce aux efforts de tous les pharmaciens chimistes qui, avec les ressources limitées de l'analyse organique immédiate, sont arrivés à opérer les séparations les plus difficiles et à obtenir presque tous les alcaloïdes dans un état de pureté absolue.

Ces recherches importantes pour la science chimique, ont rendu aussi les plus grands services à la thérapeutique, car dans le traitement des maladies, elles ont remplacé tous ces médicaments complexes que le charlatanisme exploitait, par l'emploi de corps définis dont l'effet sur l'économie animale peut être régulièrement mesuré.

#### ALCALIS ORGANIQUES ARTIFICIELS.

La production des alcalis organiques artificiels est peut-être la partie de la chimie organique qui a donné lieu aux plus grandes découvertes.

En faisant agir l'acide cyanique sur l'ammoniaque, M. Wöhler obtint d'abord artificiellement l'urée  $\text{C}^2\text{Az}^2\text{H}^4\text{O}^2$ , qui fonctionne dans certains cas comme une base.

En 1833, MM. Dumas et Pelouze produisirent artificiellement une base organique sulfurée qu'ils ont nommé *thiosinamine*  $C^8H^8Az^2S^2$ , en faisant agir l'ammoniaque sur l'essence de moutarde (sulfocyanure d'allyle).

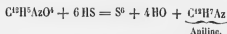
En 1834, Liebig obtint une base organique, la *mélamine*  $C^6H^6Az^6$ , en soumettant à l'action de la chaleur le sulfocyanhydrate d'ammoniaque.

Fritzsche fit la découverte de l'aniline  $C^{12}H^7Az$ , en chauffant l'indigo avec la potasse.

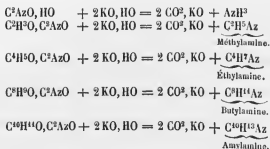
Gerhardt obtint la quinoléine en décomposant la quinine par la potasse.

Ces premières découvertes sont intéressantes, sans doute, mais, à cette époque, les méthodes générales de production des alcalis organiques artificiels n'étaient pas encore trouvées.

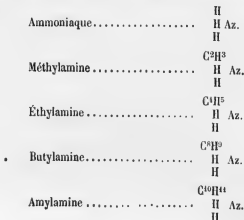
En 1843, M. Zinin fit la découverte si importante de la méthode générale de production des bases organiques, dont j'ai parlé précédemment, et qui consiste à réduire, par l'hydrogène, les corps comparables à la nitrobenzine :



Vient ensuite la belle découverte de M. Wurtz, c'est-à-dire la production des premières ammoniaques composées, en décomposant par la potasse les éthers isocyaniques



M. Wurtz démontra que toutes ces bases dérivent de l'ammoniaque :



Les découvertes de M. Wurtz ont été suivies de celles de M. Hofmann, qui sont également de première importance.

M. Hofmann démontra d'abord que l'aniline  $C^{12}H^7Az$  peut être assimilée aux ammoniaques composées découvertes par M. Wurtz :



Il fit ensuite la découverte de sa méthode générale de production des ammoniaques composées, qui consiste à faire agir dans des tubes scellés, des bromures ou des iodures des radicaux alcooliques sur une dissolution alcoolique d'ammoniaque.

Cette méthode féconde devait pousser jusqu'aux dernières limites la production des bases dérivées de l'ammoniaque ; en effet, M. Hofmann obtint les résultats suivants :



M. Hofmann proposa alors de donner les noms d'alcaloïdes amidés, imidés, nitrylés ou primaires, secondaires, tertiaires, aux alcalis dérivés de l'ammoniaque, suivant que la substitution de H par un radical alcoolique est plus ou moins avancée :

	R
Alcaloïdes amidés ou primaires . . . . .	Az H.
	H
	R
Alcaloïdes imidés ou secondaires . . . . .	Az R.
	H
	R
Alcaloïdes nitrylés ou tertiaires . . . . .	Az R.
	R

M. Hofmann est arrivé à produire des bases dérivées de l'oxyde d'ammonium :



qui ressemblent beaucoup aux alcaloïdes naturels ; il a eu recours au procédé suivant :

En faisant agir sur une base nitrylée telle que la triéthylamine



un iodure d'un radical en excès,

M. Hofmann obtint d'abord :



En traitant ce corps par de l'oxyde d'argent, M. Hofmann a formé le composé suivant :



Si l'on prend une base nitylée contenant des radicaux alcooliques différents on produit :



qui est l'hydrate d'un oxyde de méthyl, éthyl, amyl, phényl, ammonium.

Tout le monde comprend l'importance qui s'attache à de pareilles découvertes qui font espérer qu'on parviendra prochainement à produire artificiellement la quinine et la morphine.

#### BASES PHOSPHORÉES ET ARSÉNIÉES.

En 1848, M. Paul Thenard, faisant agir des chlorures de méthyle et d'éthyle sur du phosphure de calcium, obtint, dans un très beau travail, les bases suivantes :



Plus tard, MM. Cahours et Hofmann arrivèrent à produire un grand nombre de bases phosphorées, arséniées, antimoniées, en faisant réagir du protochlorure de phosphore sur le zinc méthyle, ou le zinc éthyle et les iodures de radicaux alcooliques sur les arséniures et les antimoniures de potassium.

Les mêmes chimistes ont obtenu, au moyen de l'oxyde d'argent,



Oxyde de tétraphosphétylum.

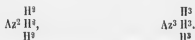
Ils ont formé en outre les bases suivantes :



Ces belles découvertes confirment, comme on le voit, les analogies de l'azote avec le phosphore, l'arsenic et l'antimoine,

BASES AMMONIACALES POLYATOMIQUES.

M. Hofmann, appliquant les idées de polyatomicité aux ammoniaques composées, est arrivé, par sa méthode générale, à produire des polyammoniaques qui dérivent des molécules :



II

Il appelle *amines* les bases qui dérivent de Az II; *diamines*, celles qui dé-

II

rivent de Az<sup>2</sup> H<sup>3</sup>; *triamines*, celles qui dérivent de Az<sup>3</sup> H<sup>3</sup>.

H<sup>2</sup>

H<sup>3</sup>

H<sup>2</sup>

H<sup>3</sup>

Chacun de ces types peut être amidé ou primaire, imidé ou secondaire, nitylé ou tertiaire; c'est-à-dire que, dans ces nouvelles bases, II peut être remplacé, d'une manière plus ou moins complète, par des radicaux dont l'atomicité sera exprimée par les signes suivants :



Je rappelle ici que c'est M. Cloëz qui, en chauffant dans des tubes scellés un mélange de liqueur des Hollandais bromée, C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>Br<sup>2</sup>, avec une dissolution alcoolique d'ammoniaque, obtint, le premier, trois bases qui sont devenues ensuite, d'après les beaux travaux de M. Hofmann sur la polyatomicité, des ammoniaques composées et des bases diatomiques.

APPLICATION DES DÉCOUVERTES PRÉCÉDENTES A LA CONSTITUTION DES AMIDES ET DES URÉES.

J'ai parlé précédemment de la découverte si importante des *amides* qui est due à M. Dumas.

Ces corps se produisent dans des conditions nombreuses :

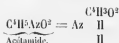
- 1° En déshydratant les sels ammoniacaux ;
- 2° En faisant agir l'ammoniaque sur les éthers organiques ;
- 3° En mettant en présence les acides anhydres et le gaz ammoniac.

Pendant longtemps la véritable constitution des amides a été inconnue.

Aujourd'hui on considère les amides comme des corps dérivés de l'*ammo-*

niacque différemment condensée, et dans laquelle l'hydrogène est remplacé en tout ou en partie par des radicaux d'acides.

Ainsi

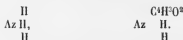


On a appliqué à la nomenclature des amides, celle des ammoniacques composées; elles peuvent dériver de :



On connaît donc des amides, des diamides, des triamides, qui peuvent être primaires, secondaires ou tertiaires.

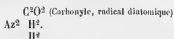
L'acétamide est une amide primaire dérivant de :



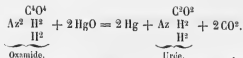
L'oxamide dérive de  $\text{Az}^2 \begin{array}{c} \text{H}^2 \\ \text{H}^2 \end{array}$ , c'est une diamide,



L'urée  $\text{C}^2\text{O}^2\text{Az}^2\text{H}^4$  devient, d'après ces considérations théoriques, une diamide :



On comprend très facilement, avec ces formules typiques, la belle synthèse de l'urée due à M. Williamson; l'illustre chimiste anglais a transformé l'oxamide en urée, en agissant, au moyen de l'oxyde de mercure, sur le radical diatomique de l'oxamide, l'oxalyle  $\text{C}^1\text{O}^4$ , et le transformant en carbonyle  $\text{C}^2\text{O}^2$  :



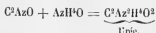
En faisant agir des chlorures de radicaux d'acides monatomiques sur l'urée, M. Zinin est arrivé à produire des *urées composées* :





## URÉES COMPOSÉES DE M. WURTZ.

J'ai dit que M. Wœhler a obtenu l'urée en faisant agir de l'ammoniaque sur de l'acide cyanique :



Lorsque, dans cette réaction, on remplace l'ammoniaque par des ammoniaques composées, on obtient, comme M. Wurtz l'a reconnu, de nouvelles urées dans lesquelles 1 éq. d'hydrogène est lui-même remplacé par des radicaux alcooliques :



On a obtenu les urées suivantes :



M. Hofmann a produit des urées dans lesquelles l'azote est remplacée partiellement par du phosphore.

## RADICAUX ORGANO-MÉTALLOÏDIQUES ET MÉTALLIQUES.

La découverte de ces radicaux a ouvert une voie nouvelle à la chimie organique.

Le premier radical composé, le cyanogène  $\text{C}^2\text{Az}$ , a été découvert par Gay-Lussac.

Le second, le cacodyle  $\text{Az}^2(\text{C}^2\text{H}^3)^4$ , a été isolé par M. Bunsen.

J'ai parlé précédemment de la découverte d'un autre radical arsenico-organique, faite par M. Baeyer.

C'est à M. Franckland qu'est due la méthode générale qui permet de préparer les radicaux composés en nombre presque infini ; cette découverte est une des plus fécondes de la chimie organique.

Les radicaux alcooliques  $\text{C}^2\text{H}^3$ ,  $\text{C}^4\text{H}^5$ ,  $\text{C}^{10}\text{H}^{14}$ , etc., peuvent se combiner en plusieurs proportions aux métalloïdes et aux métaux pour former des radicaux organiques. Ces corps fonctionnent dans un certain nombre de cas, tantôt comme des métalloïdes, tantôt comme des métaux.

La méthode de M. Franckland consiste à faire agir sur les iodures de radicaux alcooliques les métaux isolés ou alliés : dans ce cas le corps simple

se substitue à l'iode et ensuite se combine au radical alcoolique pour former des radicaux organo-métalloïdiques ou métalliques.

On a pu obtenir, par cette méthode, un grand nombre de radicaux; je citerai les principaux :

$C^2H^3Te.$	$(C^4H^5)^2As.$	$(C^2H^3)^3Ph.$	$C^2H^3Zn.$	$(C^4H^5)^2Pb.$
$C^4H^5Te.$	$(C^4H^5)^3As.$	$(C^4H^5)^2Ph.$	$C^4H^5Zn.$	$(C^4H^5)^3Pb^2.$
$C^{10}H^{14}Te.$	$(C^4H^5)^4As.$	$(C^4H^5)^3Ph.$	$C^{10}H^{14}Zn.$	$(C^4H^5)^3Bi^2.$
$C^4H^5Se.$	$(C^2H^3)^2Sb.$	$(C^4H^5)^4Ph.$	$C^2H^3Sn.$	$C^2H^3.Hg^2.$
$C^2H^3As.$	$(C^4H^5)^2Sb.$	$(C^2H^3)^3Bo.$	$(C^2H^3)^2Sn.$	$C^2H^3.Hg.$
$(C^2H^3)^4As^2$ cacodyle.	$(C^4H^5)^3Sb.$	$(C^4H^5)^5Bo.$	$(C^4H^5)^2Sn^2.$	$C^4H^5.Hg.$
$(C^2H^3)^3As.$	$(C^2H^3)^4Sb.$	$C^4H^5K.$	$(C^4H^5)^2Sn.$	Etc., etc.
$(C^2H^3)^4As.$	$(C^2H^3)^5Ph.$	$C^4H^5Na.$	$(C^2H^3)(C^4H^5)Sn.$	

J'ai dit que ces radicaux fonctionnent tantôt comme métalloïdes tantôt comme métaux, souvent aussi comme corps neutres et indifférents.

M. Cahours, à qui la science est redevable de très beaux travaux sur les radicaux organo-métalliques et qui en a découvert un grand nombre, est arrivé à formuler de la manière suivante leur production et à expliquer les rapports qui existent entre leurs propriétés et leur constitution.

L'éminent chimiste a reconnu que, lorsque ces composés fonctionnent comme corps simples, c'est d'abord parce qu'ils possèdent assez de stabilité pour qu'on puisse les faire entrer dans les combinaisons et les en faire sortir sans les décomposer, et ensuite parce que les composés qui les constituent *n'ayant pas atteint leur limite de saturation, tendent à la satisfaire lorsqu'on leur présente d'autres corps.*

Lorsqu'au contraire, dans la combinaison des radicaux alcooliques avec les corps simples, l'affinité mutuelle est satisfaite, le corps organo-métallique devient indifférent et neutre; alors il ne fonctionne plus comme un radical.

Cette belle conclusion des travaux de M. Cahours sur les radicaux organo-métalliques, résume réellement l'histoire de ces composés si intéressants.

#### MATIÈRES COLORANTES ARTIFICIELLES.

La science chimique a donné à l'industrie des matières colorantes un grand nombre de substances nouvelles; elle a pu aussi reproduire, par la synthèse, les principales couleurs: j'ai parlé précédemment de la production artificielle de l'alizarine, de la purpurine et de l'indigo.

Le premier produit artificiel qui a été utilisé par l'industrie est l'acide picrique, le tri-nitrophénol  $C^{12}H^3(AzO^4)^3O^3$ , qui donne de belles colorations jaunes.

En 1853 on employa en teinture une matière colorante rose, la *murexide*, qu'on obtient en soumettant, à l'action de l'ammoniaque, le produit de l'oxydation de l'acide urique par l'acide nitrique.

La murexide est le sel ammoniacal de l'acide purpurique.

Les plus belles matières colorantes artificielles dérivent du goudron de houille: on les fabrique avec la benzine brute du commerce qui contient la benzine, le toluène, la méthylbenzine l<sup>a</sup> xylène, le cumène, le cymène.

Le mélange de 40 pour 100 de benzine et 60 pour 100 de toluène, convient à la fabrication du rouge d'aniline.

La benzine à 90 pour 100 de benzine pure sert à la fabrication du bleu et du noir.

Les benzines du commerce sont transformées d'abord en nitro-benzines qui sont réduites ensuite en anilines brutes par l'action de l'acide acétique et de la limaille de fer (procédé Béchamp).

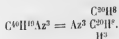
L'aniline brute est un mélange d'aniline, de toluidine et de pseudotoluidine; ce dernier corps a été découvert par M. Rosensthiel.

C'est avec ce mélange de bases artificielles que l'on fabrique les couleurs suivantes : rouge, violet, vert, jaune, brun, noir, safranine.

Le rouge d'aniline est connu sous les noms de fuchsine, solférimo, magenta, roséine, etc.

Les travaux de M. Hofmann ont jeté le plus grand jour sur la constitution des rouges d'aniline.

M. Hofmann a prouvé, en effet, que les rouges d'aniline sont des sels formés par les différents acides, ordinairement par les acides nitrique, acétique, chlorhydrique, avec une base triamine qu'il a nommée *rosaniline*, qui a pour formule



La rosaniline, qui est incolore, peut se combiner avec 1, 2 ou 3 équivalents d'acides pour former un grand nombre de sels différemment colorés.

On prépare la fuchsine par différentes méthodes, en traitant l'aniline par un des corps suivants : le chlorure de zinc, le perchlorure de carbone, le nitrate de mercure, l'acide nitrique, l'acide antimonique, surtout par l'acide arsénique.

Le *violet d'aniline* paraît résulter simplement de l'oxydation de l'aniline : on fait usage dans cette fabrication de différents oxydants, mais surtout du bichromate de potasse.

Le *bleu d'aniline* a été découvert en 1861 par MM. Girard et de Laire, en chauffant un mélange d'aniline et d'un sel de rosaniline, principalement l'acétate.

La nature de ce bleu a été déterminée par M. Hofmann.

Dans cette réaction il se dégage de l'ammoniaque et il se produit une nouvelle base, la triphénylrosaniline :



qui n'est autre chose que de la rosaniline dans laquelle  $\text{H}^3$  est remplacé par  $(\text{C}^{12}\text{H}^5)^3$ .

Ce remplacement de  $\text{H}^3$  par  $(\text{C}^{12}\text{H}^5)^3$  peut se faire successivement; suivant qu'il est plus ou moins complet, on peut avoir des corps d'un violet bleu ou d'un violet rouge.

En chauffant la toluidine avec un sel de rosaniline, on obtient un bleu de toluidine : c'est ainsi que le mélange d'aniline et de toluidine intervient dans la production des matières colorantes.

Je viens de dire que dans la molécule de rosaniline



on pouvait faire entrer  $(\text{C}^{12}\text{H}^5)^3$  à la place de  $\text{H}^3$ ; mais on peut aussi introduire dans la molécule de rosaniline 3 d'éthyle, 3 d'amyle, 3 de naphthyle, et obtenir de magnifiques bleus appelés souvent *bleu lumière*, parce qu'ils conservent leur teinte à la lumière.

Le vert d'aniline d'Hofmann s'obtient principalement par la *méthylation* et l'*éthylation* de la rosaniline.

Le *jaune d'aniline* se produit dans la préparation de la fuchsine; c'est un nitrate d'une base nommée *chrysaniline*.

Le *noir d'aniline* est une matière très intéressante en raison de sa fixité et de sa solidité.

On l'obtient en traitant le chlorhydrate d'aniline, soit par un mélange de chlorate de potasse et de bichlorure de cuivre, soit par du ferricyanhydrate d'ammoniaque, soit, comme l'a indiqué M. Lauth, par du sulfure de cuivre récemment précipité.

Je n'ai indiqué ici qu'une partie des nombreuses couleurs découvertes par différents chimistes et surtout par MM. Girard, de Laire et Lauth; en s'appuyant sur les observations si importantes que je viens de résumer, on peut engendrer un nombre presque illimité de belles matières colorantes.

J'ajouterai que les carbures d'hydrogène, que j'ai cités précédemment, ne sont pas les seuls corps employés aujourd'hui pour produire de belles matières colorantes artificielles.

Le phénol, par l'action de différents acides, tels que l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide oxalique, donne naissance à des couleurs jaunes, brunes, rouges, bleues.

La naphthaline soumise aux mêmes traitements que la benzine, donne aussi de très belles couleurs jaunes, rouges, violettes, bleues, dont la constitution rappelle celles qui sont produites par l'aniline.

Ces productions des matières colorantes artificielles, dont l'éclat l'emporte de beaucoup souvent sur celui des matières colorantes naturelles, démontrent les services incalculables que la science, dans ce qu'elle a de plus élevé, peut rendre à l'industrie.

Nous avons donc raison de dire, toutes les fois que l'occasion s'en présente, qu'il appartiendrait aux industriels, que la science a enrichis, de protéger et de soutenir toutes les créations scientifiques qui sont proposées en faveur des jeunes savants sans fortune; malheureusement, notre voix n'est pas toujours écoutée.

## SUBSTANCES ORGANIQUES NEUTRES.

Les substances organiques neutres, telles que l'amidon, les sucres, le ligneux, les gommes, sont plutôt importantes au point de vue des applications industrielles et de la physiologie végétale, que sous le rapport des réactions chimiques; cependant j'aurai à signaler ici, sur cette partie de la chimie, un certain nombre de découvertes qui méritent de l'intérêt.

## COMPOSITION CHIMIQUE DES TISSUS DES VÉGÉTAUX.

On a admis pendant longtemps que les tissus des végétaux sont formés principalement par une substance unique qui a été nommée *cellulose* : les degrés différents d'organisation de la cellulose et son incrustation par des matières étrangères, expliquaient alors les différences que les tissus des végétaux présentent dans leur consistance et leur dureté.

Il résulte des travaux que je poursuis depuis un grand nombre d'années, que telle n'est pas la constitution des tissus des végétaux.

Par des méthodes analytiques spéciales que j'ai décrites dans mes mémoires, je suis arrivé à analyser le tissu végétal le plus complexe, comme on analyse un minéral, à déterminer sa composition, à isoler les principes qui le forment et même à en apprécier les proportions.

L'analyse qualitative et quantitative du tissu végétal le plus complexe, est donc aujourd'hui une chose possible.

J'ai trouvé dans les tissus qui constituent le squelette des végétaux, les corps suivants : la pectose, le pectate de chaux, plusieurs sortes de matières neutres qui sont la cellulose proprement dite, la paracellulose et la métacellulose; j'ai découvert en outre dans le tissu des végétaux, la vasculose, substance très intéressante qui produit l'esprit de bois par la distillation et qui diffère de la cellulose par sa composition et ses propriétés; certains tissus en contiennent jusqu'à 60 pour 100; j'ai donné le nom de cutose à une sorte de corps gras élastique qui recouvre les parties externes des végétaux et que l'on trouve en abondance dans le liège.

Ces recherches m'ont permis d'émettre quelques idées générales sur la formation des combustibles fossiles, tels que la houille, en me fondant sur des observations que je vais résumer.

Je crois avoir prouvé, par des expériences directes, que la houille est produite par des végétaux qui ont éprouvé d'abord une modification tourbeuse et ensuite une transformation ulmique. Ces composés ulmiques une fois formés, se sont changés en houille par la double influence de la chaleur et de la pression : j'ai pu obtenir artificiellement, avec les corps ulmiques, de la houille qui ressemble à la houille naturelle et qui présente sa composition.

Ainsi, d'après mes observations, la formation de la houille aurait toujours été précédée d'une formation tourbeuse et ulmique.

La première modification du tissu des végétaux, qui est la tourbe, est carac-

térisée par la disparition des substances cellulosiques qui s'opère sous l'influence d'une véritable fermentation, comme M. Van Tieghem l'a prouvé; le résidu est constitué alors par de la vasculose; la seconde modification a pour effet de transformer la vasculose en acide ulmique: ce dernier corps, par l'action de la chaleur et de la pression, produit les lignites, et en dernier lieu les houilles.

Ces recherches sur la constitution des tissus des végétaux sont longues et difficiles; je les continue actuellement avec la collaboration d'un chimiste très habile, M. Urbain.

#### AMIDON. — FÉCULE.

Des travaux du plus haut intérêt ont été publiés sur l'amidon, sur son développement et sur sa constitution; mais ces recherches ne rentrent pas dans le cadre de ceux que j'ai à examiner ici, elles appartiennent à la physiologie végétale; elles démontrent que l'amidon est un corps organisé formé de membranes concentriques que la chaleur, les acides, ou bien un ferment spécial appelé *diastase*, transforment d'abord en dextrine et ensuite en sucre.

La diastase a été découverte par Payen et Persoz; elle se produit pendant la germination des graines et rend compte de la transformation de l'amidon en sucre dans la germination et pendant la fabrication de la bière.

La découverte de la diastase est d'une grande importance au point de vue industriel, comme sous le rapport chimique. C'est elle qui donne l'explication de la fabrication de la bière; elle a fourni en outre le premier exemple d'un *ferment soluble dans l'eau*.

Ces sortes de ferments solubles sont aujourd'hui nombreux et rendent compte de plusieurs transformations organiques.

#### GOMMES.

On a considéré pendant longtemps les gommes et surtout la gomme arabique comme des corps neutres.

J'ai démontré que la principale gomme, la gomme arabique, était un véritable sel, résultant de la combinaison de la chaux avec un acide particulier que j'ai décrit sous le nom d'*acide gummique*. En traitant l'acide gummique par la chaux j'ai reproduit synthétiquement la gomme arabique.

#### SUCRES.

Les sucres sont des corps qui, par la fermentation, se dédoublent principalement en alcool et en acide carbonique.

Les sucres peuvent être divisés en deux groupes :

Le premier comprend les sucres facilement cristallisables que M. Berthelot appelle les *saccharoses* : dans ce groupe se trouvent le sucre de canne, le mélitose, le tréhalose, le mélézitose. M. Berthelot considère ces sucres comme

des sortes d'éthers mixtes formés par la combinaison de deux glucoses isomériques ; ainsi le sucre de canne serait le résultat de l'association du glucose et du lévulose ; sous des influences hydratantes il se dédouble en ces deux corps.

Les saccharoses ne subissent la fermentation qu'au bout d'un certain temps, et après s'être transformés en glucose par la fixation des éléments de l'eau.

M. Béchamp, qui a publié des travaux importants sur les sucres et sur les ferments, a reconnu que la levûre de bière desséchée agit à froid sur le sucre en poudre et le transforme rapidement en glucose.

Les sucres du second groupe, les glucoses, fermentent directement sous l'influence de la levûre de bière ; les acides transforment les saccharoses en glucose, tandis que l'inverse n'a pas lieu.

On doit à M. Péligot des travaux très intéressants sur les sucres, nous les analyserons complètement dans notre Encyclopédie. Ils font connaître les propriétés et la composition de tous les composés que les sucres peuvent produire dans leurs combinaisons avec les bases et les sels.

Ces travaux de M. Péligot sont appréciés de tous les chimistes ; ils ont rendu les plus grands services à l'industrie sucrière.

#### GLUCOSIDES.

On a donné le nom de *glucosides* à des substances assez nombreuses, qui présentent le caractère de se dédoubler sous l'influence des réactifs, surtout par l'action des acides étendus, en glucose et en nouveaux produits plus simples.

M. Berthelot considère ces corps comme des éthers de glucose.

Les principaux glucosides sont l'arbutine, la salicine, la populine, la phlorizine, l'esculine, la quercitrine, l'amygdaline, le tannin.

#### DÉCOUVERTES RELATIVES A LA FABRICATION DU SUCRE.

La fabrication du sucre a donné lieu à des découvertes importantes que je vais résumer.

Les recherches chimiques ayant démontré que le sucre s'altère rapidement sous l'influence de l'eau bouillante et de la chaleur, des perfectionnements nombreux ont été introduits dans les appareils employés à l'évaporation des jus et des sirops.

En combinant à la fois l'évaporation produite par une chaleur ménagée et l'emploi du vide, on est arrivé, au moyen d'appareils très ingénieux, à éviter autant que possible l'altération du sucre et à opérer l'évaporation des liquides dans un temps très court.

Les propriétés du charbon animal, qui absorbe les matières colorantes et les substances visqueuses qui s'opposent à la cristallisation, ont été utilisées dans la préparation du sucre brut et dans son raffinage.

La chaux a rendu à la fabrication du sucre de betterave les plus grands

services : on l'a employée pour saturer les acides qui altèrent si rapidement le sucre cristallisable et pour coaguler, dans la *défécation*, les substances azotées qui, pendant le travail, déterminent des fermentations acides et visqueuses.

Aujourd'hui la chaux est employée en très grand excès pour préserver le sucre de l'altération : on forme ainsi, d'après les indications de M. Rousseau, un sucrate de chaux dont les propriétés ont été étudiées par M. Pélilot.

Lorsque l'évaporation a été produite sous l'influence protectrice de la chaux, le sucrate calcaire est décomposé par l'acide carbonique; mais l'action de l'acide carbonique n'est pas poussée trop loin dans cette première opération, pour ne pas redissoudre les substances azotées nuisibles qui se sont précipitées en même temps que le carbonate de chaux.

On filtre alors les liqueurs; ensuite, dans une seconde opération que l'on nomme la *double carbonatation*, on ajoute de nouveau de la chaux, on fait bouillir, l'on fait passer de l'acide carbonique dans la liqueur, et on obtient ainsi des sirops qui cristallisent avec facilité et qui donnent du sucre immédiatement blanc.

La double carbonatation, c'est-à-dire la précipitation de la chaux opérée en deux temps, a donc pour but d'éliminer, par une filtration, le premier précipité calcaire qui entraîne les corps visqueux et qui se redissoudrait sous l'influence de l'acide carbonique en excès.

M. Dubrunfaut, qui a publié des travaux si intéressants sur l'amidon, sur les sucres, sur la préparation industrielle de l'alcool, sur les fermentations, sur la diffusion et sur l'endomose; sur l'analyse osmotique, sur l'extraction des sels contenus dans les salins de betteraves, etc., a introduit aussi, dans la fabrication du sucre, des perfectionnements considérables.

Après avoir constaté que la mélasse contient souvent des quantités considérables de sucre cristallisable que l'on ne peut pas retirer à cause de la présence des sels qui empêchent la cristallisation du sucre, il a proposé de précipiter le sucre cristallisable qui existe dans la mélasse au moyen de la baryte, qui forme un sucrate peu soluble. Ce sucrate décomposé par l'acide carbonique donne le sucre cristallisable.

On sait que certaines membranes poreuses, telles que le papier parchemin, laissent passer des dissolutions contenant des corps cristallisables et retiennent les substances visqueuses et gommeuses.

Graham s'est servi de cette méthode, dans ses nombreuses expériences sur la *dialyse*, pour effectuer les séparations de corps cristallisables d'avec les corps gommeux, qu'il aurait été impossible d'effectuer par tout autre procédé.

Au moyen de la dialyse, non seulement on opère des séparations analytiques, mais aussi l'on obtient, comme je l'ai dit précédemment, par la séparation dialytique, des corps sous des états allotropiques nouveaux : la silice, l'alumine, certains oxydes métalliques peuvent être produits ainsi à l'état soluble; c'est peut-être sous cette forme et à la suite de séparations dialytiques, que les substances minérales devenues solubles pénètrent et incrustent les tissus des végétaux et des animaux.

C'est aussi au moyen de la dialyse, rendue industrielle par M. Dubrunfaut,



qu'on est arrivé également à extraire le sucre du jus de betteraves et à retirer le sucre cristallisable qui se trouvait en partie perdu dans les mélasses.

Cette découverte de M. Dubrunfant est une des plus belles applications de la science à l'industrie.

#### FERMENTATION.

Pendant longtemps on n'a connu que les fermentations qui produisent le vin, le cidre, la bière, le pain et le vinaigre.

La découverte des autres fermentations qui s'étendent aujourd'hui à un grand nombre de corps organiques, est toute moderne; je rappellerai ici les faits principaux qui se rapportent aux fermentations :

Payen et Persoz découvrent d'abord la diastase, ferment soluble, qui transforme l'amidon en dextrine et en sucre.

Robiquet et Bontron démontrent que l'essence d'amandes amères ne préexiste pas dans l'amande et qu'elle est le résultat d'une fermentation de la substance amère des amandes, l'amygdaline.

MM. Bussy, Robiquet, Boutron, Fremy prouvent également que l'essence de moutarde ne préexiste pas dans la graine et qu'elle provient de la fermentation d'un principe inodore.

Pelouze démontre que le tannin impur, exposé à l'air, entre en fermentation et donne de l'acide gallique.

Robiquet étudie également la *fermentation tannique*.

MM. Boutron et Fremy prouvent que la production de l'acide lactique dans le lait, dans le bouillon, dans les sucs de végétaux, est due à une fermentation spéciale qu'ils nomment la *fermentation lactique*. Ils établissent que dans ce cas ce sont les corps neutres, tels que les sucres, la dextrine, le sucre de lait, qui se changent isomériquement, en acide lactique et que cette transformation est produite par un ferment spécial qu'ils appellent le *ferment lactique*, bien différent du ferment alcoolique.

Dans mes recherches sur les substances gélatineuses des végétaux, je prouve que c'est un ferment spécial, la *pectase*, qui transforme la pectine en acide pectique : c'est ainsi que j'explique la production des gelées végétales.

M. Pasteur étudie un certain nombre de fermentations et reconnaît que le *Penicillium glaucum* peut décomposer un grand nombre de corps organiques, tels que l'acide dextro-tartrique.

Dans mes dernières recherches sur la fermentation, donnant une grande extension à l'action des ferments, j'admets que tous les corps organiques sont fermentescibles comme ils sont combustibles; que tous se détruisent sous la double influence des ferments et de l'oxygène, pour rendre à l'atmosphère et à l'état gazeux les éléments organiques qu'ils contenaient.

On peut donc dire qu'il n'existe pas de phénomène plus intéressant à étudier que la fermentation, puisque c'est sous l'influence de cette force de fermentation que les substances organiques se désorganisent au profit des végétations futures; rendant à l'atmosphère les éléments qu'elles lui avaient empruntés.

De toutes les fermentations, celle qui a été le mieux étudiée, est la fermentation alcoolique : elle peut être produite par différents ferments, mais principalement par la *levûre de bière*.

Il résulte des belles observations de Cagniard-Latour et ensuite de celles de Turpin que la levûre de bière est un corps organisé, vivant, et qui éprouve, lorsqu'on le place dans des conditions convenables, un véritable développement organique.

Les corps albumineux conviennent à ce développement de la levûre.

M. Pasteur a démontré, dans un très beau travail, que la levûre pouvait également se développer dans un milieu artificiel formé de sucre, de phosphates et de sels ammoniacaux.

La fermentation alcoolique produite par la levûre de bière est incontestablement corrélatrice de la vie de cette levûre. Comment agit la levûre dans le phénomène de la fermentation ? Ce point est encore en discussion.

M. Pasteur croit que les produits de fermentation sont en quelque sorte la conséquence du développement de cette levûre ;

M. Berthelot ne le pense pas et admet que la levûre sécrète l'agent chimique qui opère le dédoublement du sucre.

Je partage complètement l'opinion de M. Berthelot. Je crois que lorsque des fermentations sont produites par des mycodermes, comme dans la fermentation lactique, ou par des infusoires, comme dans la fermentation butyrique, c'est que ces êtres vivants, semblables à l'orge qui germe, produisent des *diastases* qui sont les véritables agents de fermentation ; c'est ainsi que le tube digestif sécrète tous les ferments qui opèrent la digestion de nos aliments.

On avait pensé pendant longtemps que, dans la fermentation alcoolique, il ne se produisait que de l'alcool et de l'acide carbonique ; M. Pasteur a démontré que, dans cette réaction, il se forme toujours une petite quantité de glycérine et d'acide succinique : cette découverte de M. Pasteur est capitale.

Les travaux nombreux de M. Béchamp sur les fermentations et sur la constitution des ferments, présentent aussi un intérêt que nous ferons ressortir dans notre ouvrage.

On doit à Gay-Lussac une observation de première importance pour la théorie de la fermentation. Cet éminent chimiste a prouvé que le suc du raisin peut se conserver indéfiniment lorsqu'il est préservé du contact de l'air ; mais qu'il entre immédiatement en fermentation dès qu'on le met en présence de l'air atmosphérique.

Les faits que je viens de rappeler sont incontestables ; il n'en est pas de même des théories relatives à la génération des ferments : sous ce rapport je me trouve en contradiction avec M. Pasteur.

Quelle est l'origine des principaux ferments ? M. Pasteur admet qu'ils viennent de l'extérieur et qu'ils sont apportés, par des germes atmosphériques, dans des milieux fermentescibles. Je soutiens une opinion absolument différente de celle de M. Pasteur : pour moi, les ferments ne dérivent pas de germes atmosphériques ; ils n'ont pas eu de parents ; ils sont créés par l'organisation et produits dans l'intérieur même des organismes, par des substances vivantes que j'ai nommées

*hémi-organisées*, pour indiquer leur état gélatineux qui les éloigne à la fois des corps solubles et de ceux qui sont organisés. Mes idées se confondent ici, comme on le voit, avec celles des botanistes; car les substances hémi-organisées ne sont autres que le *protoplasma* des naturalistes, qui, lui aussi, est vivant et gélatineux. C'est le protoplasma qui engendre tous les éléments des cellules; je ne vois pas pourquoi on lui refuserait la faculté d'engendrer des ferments.

Cette théorie est confirmée par des observations qui me paraissent démonstratives et qui se rapportent à un genre de fermentation que j'ai nommée *intra-cellulaire*: il suffit de placer un fruit dans une atmosphère d'acide carbonique, pour déterminer, en peu de temps, la fermentation alcoolique dans toutes les cellules du fruit.

Il n'y a pas à faire intervenir, dans ce cas, les germes atmosphériques qui, en admettant leur existence dans l'air, ne pourraient pas pénétrer dans les cellules d'un fruit.

Je repousse donc d'une manière absolue cette théorie que l'on a appelée la *panspermie atmosphérique*, qui fait dériver les ferments de germes contenus dans l'air: ces germes, je ne les connais pas, et l'on n'a jamais montré leurs parents.

Mais je tiens à répéter ici, ce que j'ai dit bien souvent, c'est que ma discussion avec M. Pasteur ne porte que sur le mode de génération des ferments, que je fais dériver de l'*intérieur* des organismes et lui de l'*extérieur*. J'ajouterai en outre que les questions que j'ai traitées dans mes travaux sur la fermentation, n'ont aucun rapport avec celles qui se rapportent à la génération spontanée, que M. Pasteur a combattues.

Personne n'apprécie plus que moi l'importance des découvertes de M. Pasteur sur le développement des organismes inférieurs: de pareils travaux ont en physiologie une portée incalculable et font le plus grand honneur à leur auteur.

Seulement je n'admets pas la théorie des germes atmosphériques; elle peut expliquer la formation des moisissures, mais je ne pense pas qu'elle puisse s'appliquer à la génération des ferments et surtout à celle du ferment alcoolique. Je ne veux pas aller plus loin dans ma discussion avec M. Pasteur, et j'entends rester sur le terrain que j'ai choisi.

#### CORPS SÉCRÉTÉS PAR L'ORGANISATION ANIMALE.

Les différents corps que l'on extrait des tissus et des organes des animaux peuvent être rangés en deux groupes qui comprennent, l'un des corps incristallisables, l'autre des produits bien définis et cristallisés.

Dans le premier, se placent les substances neutres et incristallisables qui constituent la masse principale des tissus animaux et qui jouent un rôle important dans leur développement. Ces corps présentent entre eux de grandes analogies et sont désignés sous le nom générique de *substances albumineuses*; à côté d'eux se trouvent les *corps gélatineux*, qui produisent de la gélatine par l'action de l'eau bouillante et qui se trouvent dans les os, les tendons, la peau, la corne, etc.

Les substances albumineuses et gélatineuses offrent un intérêt considérable

au point de vue physiologique, mais se prêtent peu aux réactions chimiques.

Cependant M. Schützenberger a publié, dans ces dernières années, de très beaux travaux sur la décomposition qu'éprouvent les substances albumineuses sous l'influence de la baryte et de la pression : il a constaté, dans cette réaction, la production d'ammoniaque et d'acide carbonique en quantités précisément égales à celles que donne l'urée dans sa décomposition. En outre, il a trouvé, dans les produits de cette décomposition, une série nombreuse de corps que l'on peut classer en deux séries : l'une comprenant les glycocoles et se rattachant à la série grasse ; l'autre, des glycocoles dérivés d'acides plus riches en oxygène et plus pauvres en hydrogène que les homologues de l'acide acétique.

On doit à MM. Mathieu et Urbain des observations importantes sur la coagulation des substances albumineuses. Ces savants admettent que la coagulation de l'albumine, par un acide, est toujours le résultat de la combinaison de l'acide employé avec la matière azotée : la coagulation spontanée de l'albumine serait due à l'action de l'acide carbonique, comme celle de la caséine doit être attribuée à la combinaison de l'acide lactique avec la substance azotée.

M. Béchamp a publié plusieurs mémoires très intéressants sur les propriétés et la composition des substances albumineuses. En se fondant principalement sur leur pouvoir rotatoire, il a établi, entre ces corps, des différences qui avaient été méconnues et qui les caractérisent.

Il a démontré en outre que les substances albumineuses ne sont pas aussi simples qu'on le pensait, et qu'elles contiennent souvent des ferments qui doivent jouer un rôle important dans les phénomènes physiologiques.

Dans le second groupe des corps sécrétés par l'organisation animale, se trouvent des *produits de désassimilation* qui, étant inutiles ou nuisibles à l'organisme, doivent être éliminés, soit directement, soit après avoir subi différentes transformations.

Plusieurs de ces corps sont cristallisables et ont donné lieu à des recherches chimiques importantes.

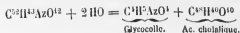
Les corps de désassimilation ont pu même être obtenus par la synthèse, comme cela résulte des belles recherches de M. Grimaux, qui est arrivé à reproduire artificiellement presque tous les dérivés de l'acide urique.

#### PRINCIPES IMMÉDIATS DE LA BILE.

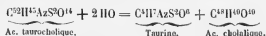
La bile tient en dissolution deux sels alcalins, le cholate et le taurocholate de soude.

Ces corps ont donné lieu à des découvertes très intéressantes dues à M. Strecker.

L'acide cholique ou glycocholique,  $C^{52}H^{43}AzO^{12}$ , se dédouble sous l'influence des alcalis en excès :



L'acide taurocholique, sous la même influence, produit :



La taurine est une belle matière cristalline que l'on trouve dans différentes parties de l'économie animale.

La *bilirubine*  $C^{33}H^{48}Az^2O^6$  est la matière colorante de la bile ; elle est d'un brun jaunâtre.

La *cholestérine*  $C^{52}H^{44}O^2$  est une matière grasse qu'on rencontre dans le sang, dans le cerveau, le foie : elle produit les calculs de la vésicule du foie ; elle existe en abondance dans la bile.

M. Berthelot a démontré que la cholestérine présentait les caractères d'un alcool.

#### PRODUITS DE DÉSASSIMILATION.

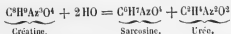
Les principaux produits de désassimilation sont la cholestérine, la créatine, la créatinine, l'acide inosique, l'inosite, la sarcosine, l'urée, l'acide urique, l'acide hippurique.

La créatine  $C^8H^9Az^3O^4$  a été découverte par M. Chevreul ; elle existe dans le tissu musculaire, dans le sang, dans l'urine.

Par l'action des acides énergiques elle se change en créatinine :



L'eau de baryte la dédouble en sarcosine et en urée :



M. Strecker a reproduit synthétiquement la créatine en faisant agir, sur la sarcosine, la cyanamide :

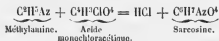


L'acide inosique  $C^{48}H^8Az^2O^{34}$  se trouve dans l'extrait de viande.

L'inosite  $C^{42}H^{42}O^{42}$  existe dans les eaux mères qui ont donné la créatine.

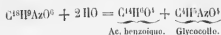
La sarcosine  $C^6H^7AzO^4$  a été extraite également de l'extrait de viande.

M. Vohlard l'a reproduite artificiellement en chauffant à 120 degrés un mélange de méthylamine et d'acide monochloracétique :

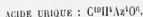


L'acide hippurique  $C^{48}H^9AzO^6$  existe dans l'urine des herbivores combiné à la soude et à l'ammoniaque.

Cet acide se décompose, comme je l'ai dit précédemment, sous l'influence des acides :



M. Dessaignes a obtenu la transformation inverse, en faisant agir le chlorure de benzoïle sur la combinaison du glycocolle avec le zinc :

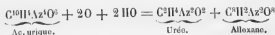


Cet acide a été découvert par Scheele en 1776. Il se rencontre libre ou combiné dans les excréments de serpents, des oiseaux et des insectes; il existe dans l'urine de tous les animaux carnivores et constitue souvent la plus grande partie des calculs de la vessie. Le guano contient une quantité considérable d'urate d'ammoniaque.

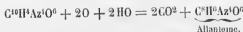
Les réactions chimiques de l'acide urique et celles de ses dérivés sont des plus intéressantes; elles ont été étudiées par MM. Liebig et Wöhler dans un des plus beaux mémoires qu'on ait publiés sur la chimie organique et qui peut être considéré comme un véritable modèle.

Dans ces dernières années, M. Baeyer a repris l'étude de tous les dérivés de l'acide urique; il a ajouté un grand nombre de corps à ceux qui avaient été découverts par MM. Liebig et Wöhler et a présenté des idées d'ensemble sur leur constitution.

L'acide urique oxydé par l'acide nitrique se transforme en urée et en alloxane :



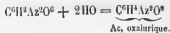
L'acide urique soumis à l'action du permanganate de potasse produit de l'allantoïne; dans ce cas il se dégage de l'acide carbonique :



L'alloxane chauffée avec de l'acide nitrique donne l'acide parabanique :



L'acide parabanique, sous l'influence d'un excès de carbonate alcalin, produit l'acide oxalurique :

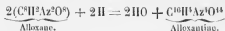


En prolongeant la réaction, l'acide oxalurique se transforme en acide oxalique et en urée.

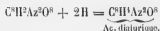
Les acides parabanique et oxalurique peuvent donc être considérés comme formés d'acide oxalique et d'urée; aussi on les appelle des *uréides oxaliques*.

L'acide parabanique est désigné quelquefois sous le nom d'oxalylurée; l'acide oxalurique, qui est l'analogue de l'acide oxamique, est un *acide uramique*.

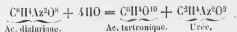
L'alloxane, soumise à l'action des agents réducteurs, se change en alloxantine



ou bien en acide dialurique :



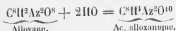
Cet acide dialurique se transforme, par l'action des alcalis, en urée et en acide tartronique :



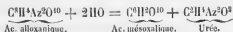
L'acide dialurique est donc la tartronylurée.

Cet acide, sous des influences réductrices, donne l'acide barbiturique  $C^6H^4Az^2O^8$  qui, par l'action des alcalis, se change en acide malonique  $C^2H^2O^4$ .

L'alloxane, en présence des alcalis, produit l'acide alloxanique :



L'acide alloxanique, par l'action des alcalis en excès, donne de l'urée et de l'acide mésoxalique :



L'alloxane est donc une uréide mésoxalique : c'est la mésoxalylurée.

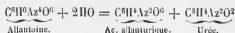
La *murexide*  $C^{16}H^8Az^6O^{12}$  prend naissance lorsqu'on traite, par l'ammoniaque, l'alloxane ou l'alloxantine.

La murexide est considérée comme un sel ammoniacal d'un *acide purpurique* qui n'a pas été isolé.

Sa production facile et sa belle couleur pourpre servent à caractériser l'acide urique.

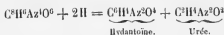
L'*allantoïne*  $C^4H^6Az^4O^6$ , qui prend naissance quand on oxyde l'acide urique par le permanganate de potasse, existe dans l'organisme; elle a été découverte par Vauquelin dans la liqueur amniotique de la vache.

Chauffée avec de l'acide nitrique, dans des tubes scellés, elle se décompose :



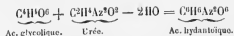
L'allantoïne est donc une uréide.

Les agents d'hydrogénation agissent de la façon suivante sur l'allantoïne :



L'hydantoïne décomposée par la baryte produit l'acide hydantoïque  $\text{C}^6\text{H}^6\text{Az}^2\text{O}^6$ .

Ces deux derniers corps peuvent être considérés comme des uréides de l'acide glycolique  $\text{C}^1\text{H}^1\text{O}^6$  :



En résumé, les dérivés de l'acide urique peuvent être partagés en deux groupes : les uns provenant des acides mésoxalique, malonique, tartro-nique, seraient des uréides d'acides renfermant 6 éq. de carbone; ce groupe comprend l'alloxane, l'acide alloxanique, l'alloxantine, l'acide dialurique, l'acide barbiturique : le second groupe serait constitué par des uréides d'acides ne contenant que 4 éq. de carbone, tels que les acides oxalique, glycolique, etc.; de ce groupe font partie l'acide parabanique, l'acide oxalurique, l'allantoïne, l'acide allanturique, l'hydantoïne, l'acide hydantoïque.

M. Grimaux, auquel on doit la reproduction synthétique d'un grand nombre de dérivés de l'acide urique, est arrivé à former artificiellement l'allantoïne, en chauffant l'acide glyoxylique  $\text{C}^1\text{H}^2\text{O}^6$  avec de l'urée.

Le même chimiste est parvenu également à reproduire, par la synthèse, l'acide parabanique.

On voit que l'étude chimique de l'acide urique a donné lieu à des travaux de chimie organique qui sont réellement de premier ordre et qui démontrent à quel degré d'avancement sont arrivées aujourd'hui l'analyse et la synthèse.

Je m'arrête ici dans l'analyse des travaux de chimie organique.

Tous les chimistes comprendront avec quel regret je laisse de côté des découvertes qui sont souvent de premier ordre.

Mais dans un résumé tel que celui que j'ai entrepris, il m'était impossible de tout dire, et mon but ne pouvait être que de montrer, par quelques exemples, les résultats merveilleux qui ont été obtenus, en un petit nombre d'années, par les savants qui ont fondé la chimie organique.



## TRAVAUX DE CHIMIE APPLIQUÉS A LA PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE ET ANIMALE.

Pour compléter cette revue des principales découvertes de la chimie organique, il faudrait résumer tous les travaux si intéressants et si utiles qui ont été publiés, dans ces derniers temps, sur les applications de la chimie à différentes questions qui se rapportent à la physiologie végétale, à la physiologie animale et à l'agriculture.

J'aurais d'abord à analyser toutes les belles publications de Liebig et celles de M. Boussingault.

Il faudrait rappeler ensuite les résultats obtenus par MM. Regnault et Reiset dans leurs recherches sur la respiration : elles ont démontré que l'azote joue un rôle réel dans la respiration.

L'appareil qui leur a permis de mettre en expérience les différents animaux et de ramener constamment, à l'état normal, l'atmosphère dans laquelle les animaux sont placés, et cela par le jeu même des appareils, est une merveille de mécanisme et d'invention scientifique.

C'est avec cet appareil que les deux éminents savants ont pu déterminer l'influence qu'exercent sur la respiration des animaux, et le mode d'alimentation et la température à laquelle on les soumet.

Je regretterais de ne pas parler ici des travaux de chimie physiologique dus à M. Pasteur, si je ne savais pas que ces questions seront traitées, dans notre ouvrage, avec le soin et l'étendue qu'elles méritent. On sait que les travaux récents de M. Pasteur portent principalement sur l'existence et le développement des organismes inférieurs, sur le transport des bactéries charbonneuses par les vers de terre qui les prennent aux cadavres pour les ramener à la surface du sol, sur le virus du choléra des poules et l'atténuation de sa puissance meurtrière par des cultures successives, et sur l'affaiblissement de la maladie par des inoculations répétées qui en empêchent la récurrence.

Tout le monde comprend l'importance que de pareilles recherches de chimie physiologique peuvent exercer sur la thérapeutique : elles remplacent en effet des observations incomplètes et des théories contestables par des recherches positives qui ont un caractère expérimental et véritablement scientifique.

Les phénomènes chimiques de la digestion, si bien étudiés par nos grands physiologistes, ont donné lieu également à des travaux du plus haut intérêt, que nous exposerons dans tous leurs détails.

La chimie démontre en effet aujourd'hui que l'assimilation des aliments est facilitée par l'action qu'exerce sur eux les ferments sécrétés dans l'appareil digestif ; ces ferments dissolvent l'amidon, émulsionnent les corps gras, modifient le caséum, opèrent la désagrégation de la fibrine et transforment en acide lactique les substances neutres.

Quant à la chimie agricole, on sait qu'elle est cultivée aujourd'hui par un

grand nombre de savants éminents et qu'elle a donné soit à la science soit à la pratique agricole des résultats précieux.

Mais le cadre restreint de ce résumé ne me permet pas de consacrer à l'analyse des travaux de chimie agricole une place suffisante pour en faire comprendre toute l'importance.

C'est donc dans la partie de notre Encyclopédie consacrée à la chimie physiologique, que seront traitées toutes les questions qui se rapportent à la chimie agricole.

---

## RÉSUMÉ

---

Il y a cent ans la chimie scientifique n'existait pas : on ne connaissait ni la composition ni les propriétés de l'air, de l'eau, des substances minérales et des corps organiques.

Aujourd'hui la science chimique est fondée ; elle a ses lois et ses méthodes ; elle donne l'explication des plus grands phénomènes naturels : les corps simples, les corps composés, les substances organiques ont été étudiés d'une façon assez complète pour qu'on ait pu les classer scientifiquement d'après l'ensemble de leurs propriétés fondamentales.

Les découvertes chimiques ont reçu de nombreuses applications à l'industrie, à l'agriculture, à la physiologie, à la géologie, à la médecine, etc.

En un mot, la chimie a conquis un des rangs les plus élevés, parmi les sciences d'observation et d'expérience.

Comment la chimie s'est-elle ainsi développée avec une rapidité merveilleuse, dont on ne trouverait pas d'autre exemple dans l'histoire des sciences ?

Quels sont les hommes qui ont exercé le plus d'influence sur les progrès de la chimie, et quelles sont leurs principales découvertes ?

Tel a été, en quelque sorte, le programme du travail que j'ai entrepris.

En passant en revue les grandes découvertes chimiques, en suivant le développement de notre science, on reconnaît que les fondateurs de la chimie, travaillant avec une sûreté de vue admirable, ont posé les bases de notre édifice chimique et, de telle façon, que les travaux modernes sont venus occuper souvent des places qui leur avaient été réservées. Les maîtres ont presque toujours préparé les découvertes de leurs disciples.

C'est cette solidarité des travaux anciens et modernes que je voudrais rappeler ici en terminant, c'est ainsi que je résumerai ce discours préliminaire.

Lorsqu'on se reporte aux premières découvertes de la chimie scientifique, on reconnaît que nos maîtres ont abordé, sans hésitation, les grandes questions dont l'étude devait précéder toutes les autres.

C'est par l'analyse de l'air et celle de l'eau qu'ils débutent, sachant que ces deux éléments interviennent dans toutes les réactions, et que la chimie scientifique ne pouvait pas exister tant que la constitution de ces deux corps n'était pas établie.

Vient ensuite la découverte des gaz, la création de la chimie pneumatique, qui ouvre à la science des horizons nouveaux ; elle donne à la chimie des agents précieux et permet d'expliquer une des plus belles harmonies de la nature, c'est-à-dire la solidarité qui existe entre les plantes et les animaux : on sait aujourd'hui que le végétal purifie l'air que les animaux ont vicié.

A cette époque mémorable dans l'histoire de la science, se présentent les belles découvertes qui expliquent les grands phénomènes naturels et qui fixent la constitution des corps composés.

Alors la théorie allemande du phlogistique est renversée; la combustion n'est plus considérée comme un phénomène dans lequel le corps qui brûle perd une partie de sa substance, mais bien comme une combinaison de l'oxygène avec le combustible qui augmente de poids en brûlant; la respiration est assimilée à une combustion lente, et l'on démontre que c'est elle qui produit la chaleur animale; la constitution chimique des acides, des bases et des sels, inconnue jusqu'alors, est établie par des expériences positives; la décomposition prochaine des bases alcalines est annoncée; la *méthode chimique* est créée; c'est elle qui apprend que dans une réaction chimique rien ne se perd, rien ne se crée, et qu'elle résulte simplement d'un déplacement de matière; les produits formés doivent représenter les produits employés: toute la chimie se trouve comprise dans ce grand principe.

Telle est la révolution chimique qui s'est opérée à la fin du siècle dernier; elle est due à un seul savant: il est vrai que ce savant s'appelait Lavoisier.

Vient ensuite la découverte du chlore, qui donne à la chimie une extension nouvelle; elle démontre que l'oxygène n'est pas un corps exceptionnel, et qu'à côté de lui vient se placer un autre oxygène, un autre comburant, le chlore, qui peut opérer de véritables combustions, comme l'oxygène.

On arrive ainsi à établir l'existence d'une *classe d'oxygènes* qui comprend le chlore, le brome, l'iode, le soufre, etc. Si l'oxygène ordinaire produit de l'eau en s'unissant à l'hydrogène, les autres oxygènes forment les *hydracides*.

Les travaux de Lavoisier ont donc préparé les découvertes faites après lui: l'histoire de l'oxygène qu'il avait si bien tracée a servi de modèle aux recherches publiées sur les autres oxygènes.

Au commencement de ce siècle les chimistes se trouvaient en possession de tous les réactifs qui leur permettaient de reconnaître et de doser les corps simples et les corps composés; ils savaient comment il fallait appliquer la balance à l'étude des phénomènes chimiques; ils étaient en mesure de créer l'*analyse chimique*.

Dès cette époque, les déterminations analytiques furent exécutées avec une grande exactitude; les chimistes, prenant pour base la loi des proportions multiples et la loi des volumes, arrivèrent à construire ces *tables d'équivalents* si précieuses, qui représentent les rapports suivant lesquels les corps se combinent.

Toutes les grandes découvertes faites ensuite dans la chimie minérale ont été les conséquences de celles que je viens de citer.

Quant à la chimie organique, son développement rappelle celui de la chimie minérale.

La *méthode chimique* créée par Lavoisier est celle qui a guidé les savants dans les recherches de la chimie organique.

Les fondateurs de la chimie minérale s'étaient procuré d'abord des réactifs destinés à isoler les corps simples et à étudier les corps composés.

C'est aussi à la découverte des réactifs propres à la chimie organique, que se sont appliqués les créateurs de cette partie de notre science.

Ils ont fondé *d'abord l'analyse organique immédiate*, qui est évidemment le point de départ de la chimie organique ; car c'est elle qui a donné aux chimistes les *principes immédiats purs* sur lesquels toutes les découvertes ultérieures ont été faites.

La *création de l'analyse organique élémentaire*, faisant connaître dans quel rapport les éléments sont combinés, a été le complément de l'analyse immédiate et a permis aux chimistes d'aborder sûrement toutes les questions qui se rapportent à la chimie organique.

*Nous devons donc considérer comme les fondateurs révéritables de la chimie organique, les savants éminents qui nous ont donné les principes de l'analyse organique immédiate et ceux de l'analyse élémentaire.*

Les chimistes ayant alors à leur disposition des corps absolument purs, des réactifs nombreux pour étudier leurs dédoublements, et une méthode d'analyse élémentaire certaine qui leur permettait de déterminer leur composition, se trouvaient en mesure, grâce aux découvertes de leurs prédécesseurs, d'aborder toutes les questions qui se rapportent aux substances organiques.

L'analyse élémentaire et l'emploi judicieux des réactifs ont permis en effet de déterminer les caractères des corps organiques, de les ranger en un certain nombre de groupes rapprochant les substances de même nature, et d'arriver ainsi à une classification réellement scientifique fondée sur la composition, sur les dédoublements et sur la constitution moléculaire des corps.

Ces études ont soulevé des discussions d'un grand intérêt scientifique, relativement à la constitution moléculaire des corps organiques.

Certains chimistes ont voulu faire dériver toutes les substances organiques d'un certain nombre de types primitifs sur lesquels tous les corps viennent en quelque sorte se mouler.

D'autres ont admis, dans les molécules organiques, l'existence de *radicaux* comparables au cyanogène et qui, à la façon des corps simples, pourraient former des composés binaires semblables à ceux de la chimie minérale.

Les *phénomènes de substitution*, si fréquents dans la chimie minérale, ont été étendus, de la manière la plus ingénieuse, à l'étude des corps organiques : on a dit qu'une molécule organique était une sorte d'édifice dans lequel une pierre pouvait être remplacée par une autre, d'une nature différente, sans altérer la forme de cet édifice.

Un système unitaire a été opposé à la théorie dualistique : on a considéré toutes les combinaisons chimiques comme étant produites plutôt par substitution que par addition.

Pour expliquer les phénomènes de la polyatomicité qui se présentent aussi souvent dans la chimie organique que dans la chimie minérale, on a fait intervenir une atomicité spéciale propre aux éléments qui constituent les corps composés, et qui leur imposerait une propriété en quelque sorte native.

Toutes ces théories ont été soutenues par leurs auteurs avec un talent merveil-  
leux ; elles forment aujourd'hui une des parties les plus intéressantes de la philosophie chimique : lors même que ces théories ne sont pas admises dans

toutes leurs parties, il n'est pas permis aujourd'hui de les passer sous silence, et il serait bien injuste de ne pas reconnaître qu'elles ont exercé une grande influence sur les progrès de la chimie.

Enfin, pour étudier et décrire les corps organiques, les chimistes ne se sont pas contentés de les soumettre à l'analyse, ils ont eu recours également à la *synthèse*.

La synthèse organique a pris dans ces derniers temps une extension considérable et l'on peut dire que presque tous les principes immédiats créés par l'organisme, sont reproduits aujourd'hui synthétiquement dans le laboratoire du chimiste : un pareil résultat, aussi intéressant pour la science pure que pour ses applications, fait connaître l'état d'avancement de la science moderne.

C'est ainsi que la chimie organique s'est développée et qu'elle est arrivée à présenter une importance qui peut être comparée à celle de la chimie minérale.

Tel est le mouvement scientifique que j'ai voulu esquisser et qui s'est produit en moins d'un siècle.

Si dans ce résumé, tout en rendant pleine justice aux découvertes modernes et en faisant ressortir quelques mérites scientifiques inconnus, j'avais été assez heureux pour augmenter encore les sentiments d'admiration que nous devons à nos maîtres qui nous ont ouvert les voies que nous suivons aujourd'hui, j'aurais atteint complètement le but que je m'étais proposé.

---

## PRINCIPALES DÉCOUVERTES DUES AUX CHIMISTES CONTEMPORAINS

J'ai essayé de faire ressortir, dans les pages précédentes, l'influence qui avait été exercée sur les progrès de la chimie par nos prédécesseurs et nos maîtres.

Mais, en louant, comme ils le méritaient, les travaux des anciens, je ne voudrais pas être injuste envers les modernes, et méconnaître l'importance de cet admirable mouvement scientifique opéré dans le dix-neuvième siècle, et qui a donné, surtout à la chimie organique, le caractère élevé qu'elle offre aujourd'hui.

Pour faire comprendre l'étendue et l'intérêt des découvertes modernes faites en chimie, j'ai pensé que le mieux était de citer, à la fin de ce discours préliminaire, les titres des principaux mémoires dus aux chimistes contemporains.

Je ne dissimulerai pas, je l'avoue, le plaisir bien vif que j'éprouve en accomplissant cet acte de justice envers les hommes éminents qui ont consacré, avec un zèle et un désintéressement admirables, leur vie entière à l'avancement de la science et dont les titres n'ont pas toujours été appréciés comme ils le méritaient.

Je m'empresse de dire que ce travail n'est pas complet, et que c'est seulement la première partie que je publie ici : je ferai paraître la seconde lorsque les documents que je rassemble en ce moment me seront parvenus.

## BÉCHAMP (A.).

Rocherches sur la pyroxyline. — De l'action des protoxides de fer sur la nitrobenzine et la nitronaphtaline. Nouvelle méthode de transformation des bases organiques artificielles de Zinin. — Essai sur les matières albuminoïdes et sur leur transformation en arée. — Mémoires sur les produits de la transformation de la fécule et du ligneux sous l'influence des alcalis, du chlorure de zinc et des acides. — De l'influence que l'eau pure, ou chargée de divers sels, exerce à froid sur le sucre de canne. — Recherches sur les produits de l'oxydation des substances albuminoïdes par l'hypermanganate de potasse. — Mémoire sur quelques oxychlorures nouveaux et sur quelques phénomènes de statique chimique relatifs aux combinaisons basiques des principaux sesquioxides. — Sur la génération de la fuchsine, nouvelle base organique, matière colorante rouge dérivée de l'aniline. — Mémoire sur la xylodine et sur deux nouveaux dérivés nitrés de la fécule. — Sur l'existence de plusieurs acides gras odorants et homologues dans le fruit du *Ginkgo biloba*. — Sur la théorie antiseptique de la créosote. — Sur la fermentation de l'alcool et la formation de l'acide caproïque par les microzymas de la craie. — Recherches sur l'état du soufre dans les eaux minérales sulfurées. Essai sur l'une des causes probables de la formation de ces eaux. — Recherches sur la nature et l'origine des ferments. — Sur la matière colorante rouge du sang. — Sur les métaux qui peuvent exister dans le sang ou les viscères et spécialement sur le cuivre dit physiologique. — Sur la recherche toxicologique de l'arsenic et de l'antimoine. — Mémoire sur les générations dites spontanées et sur les ferments. — De la circulation du carbone dans la nature. Exposé d'une théorie chimique de la vie de la cellule organisée. — Des microzymas des organismes supérieurs. — Recherches sur la nature de la kystéine. — Les microzymas, la pathologie et la thérapeutique. — Analyse de l'eau

de Soultzmann. — Action du protochlorure de phosphore sur une série d'acides mono-hydratés. — Recherches sur la constitution des éthers. — Sur la préparation des chlorures et des bromures des radicaux organiques, etc. — Sur la cause de la variation du pouvoir rotatoire du sucre de fécule et sur l'existence probable de deux variétés de glucose amorphe. — De l'action des composés oxygénés de l'azote sur l'iode de potassium en présence de l'eau. — Note sur les matières colorantes engendrées par l'aniline et ses homologues. — De l'action de la chaleur sur le nitrate d'aniline. — Recherches sur la séparation par voie humide de l'or et du platine d'avec l'étain et l'antimoine. Réduction du perchlorure de fer par le platine. — Nouvelle analyse de l'eau de Balaruc. — Des variations dans la quantité de certains principes immédiats du vin : transformation de ces principes par suite d'altérations spontanées. — De l'atomicité de l'acide et du chlorure phosphoriques. — Nouvelle analyse de l'eau du Boulou. — Sur l'acide acétique et les acides gras volatils. — Sur la fermentation alcoolique. — De l'action de la chaux sur l'arséniate d'aniline, formation d'un anilide de l'acide arsénique. — Sur les acides du vin. — Sur l'utilité et les inconvénients des cuvages prolongés dans la fabrication du vin. Sur la fermentation alcoolique dans cette fabrication. — Sur les générations dites spontanées. — Recherches sur cette question : le vin est-il le résultat de l'action d'un ferment unique ? — Influence que l'eau pure ou chargée de sels exerce à froid sur le sucre de canne. Du rôle des moisissures et de l'action de quelques sels dans la transformation de ce composé. — Sur un procédé de purification des huiles lourdes de goudron de houille et sur un nouvel hydrocarbure dans ces huiles. — Sur de nouveaux ferments solubles. — Sur l'origine des ferments du vin. — Sur le dégagement de la chaleur comme produit de la fermentation alcoolique. — Sur la matière albuminoïde ferment de l'urine et sur les variations de la nitrozymase. — Sur la fermentation de l'urine normale et les organismes divers qui sont capables de la provoquer. — Sur la cause qui fait vieillir le vin. — Sur l'épuisement physiologique et la vitalité de la levûre de bière. — Analyse de l'eau de Vergèze. — Analyse de l'eau sulfureuse des Fumades. — Du rôle de la craie dans les fermentations butyrique et lactique et des organismes actuellement vivants qu'elle contient (microzymas). — Un grand nombre de notes dans les *Comptes rendus* sur les maladies des vers à soie. — Sur la fermentation caproïque, caprylique, etc., de l'alcool éthylique. — Sur la formation de l'alcool caproïque dans la fermentation caproïque de l'alcool ordinaire. — Note relative à la constitution de la fibrine du sang. — Sur la fermentation acétique de l'alcool méthylique. — Recherches sur la nature des produits de la fermentation de la glycérine par les microzymas de la craie. — Sur les microzymas géologiques de diverses origines. — Sur les produits de la fermentation de l'acide pyrotartrique et de ses homologues. — Sur la préparation de l'acide pyrotartrique. — Nouvelle méthode d'incinération des matières végétales et animales : application au dosage des éléments de la levûre. — Sur le développement des ferments alcooliques et autres, dans les milieux fermentescibles, sous l'intervention directe des substances albuminoïdes. — Sur la cause de la fermentation alcoolique de la levûre de bière et sur la formation de la leucine et de la tyrosine dans cette fermentation. — Sur la nature essentielle des corpuscules organisés de l'atmosphère et sur la part qui leur revient dans les phénomènes de fermentation. — Sur l'action du borax dans les phénomènes de fermentation. — Recherches sur la théorie physiologique de la fermentation alcoolique par la levûre de bière. — Recherches sur la fonction et la transformation des moisissures. — La levûre qui fait le vin vient-elle de l'intérieur des grains de raisin ? — Sur la fermentation alcoolique et acétique spontanée du foie et sur l'alcool physiologique de l'urine humaine. — Sur les microzymas normaux du lait comme cause de la coagulation spontanée et de la fermentation alcoolique, acétique et lactique de ce liquide. — Sur l'alcool et l'acide acétique normaux du lait, comme produits des microzymas. — Faits pour servir à l'histoire des microzymas et des bactéries. Transformation physiologique des bactéries en microzymas et des microzymas en bactéries dans le tube digestif du même animal. — Faits pour servir à l'histoire de la constitution histologique et de la fonction chimique de la glairine de Motûg. — Réflexions sur les générations spontanées, à propos d'une note de M. Ulysse



Guyon sur les altérations spontanées des œufs, et d'une note de M. Grace Calvert sur le pouvoir de quelques substances de prévenir le développement de la vie protoplasmique. — Recherches sur l'isomérisie dans les matières albuminoïdes. — Nouvelles recherches sur l'épuisement physiologique de la levûre de bière et remarques à l'occasion d'une communication de M. Schutzenberger. — Sur quelques particularités de l'histoire de la caséine et de l'albumine. — Sur les matières optiquement actives autres que le glucose qui existent normalement dans le vin et le caractérisent. — Du rôle des microzymas dans la fermentation acide, alcoolique et acétique des œufs. — Sur le dosage du glucose dans le vin. — Sur les microzymas vésicaux comme cause de la fermentation ammoniacale de l'urine. — Sur la théorie de la fermentation et sur l'origine des zymases. — Sur les microzymas de l'orge germée et des amandes douces comme producteurs de la diastase et de la synaptase. — Sur la recherche de la fuchsine et autres matières analogues dans le vin. — Recherches sur la constitution physique du globule sanguin. — Sur l'altération des œufs provoquée par des moisissures venues de l'extérieur (en commun avec M. Eustache). — Nouvelles recherches sur la fonction des moisissures et leur propriété d'invertir le sucre de canne. — De l'influence de l'oxygène sur la fermentation alcoolique par la levûre de bière. — De la formation de l'acide carbonique, de l'alcool et de l'acide acétique, par la levûre seule, à l'abri de l'oxygène et sous l'influence de ce gaz. — Faits pour servir à l'histoire de la levûre de bière et de la fermentation alcoolique. Action physique et physiologique de certaines substances salines et autres sur la levûre normale.

#### BERTHELOT.

Sur un procédé simple et sans danger pour démontrer la liquéfaction des gaz. — Sur quelques phénomènes de dilatation forcée des liquides. — Action de la chaleur rouge sur l'alcool et sur l'acide acétique. — Action exercée par la chaleur, par les acides et par les chlorures alcalins et terreux sur l'essence de térébenthine et sur son hydrate, sur le sucre et sur l'alcool. — Production des alcalis éthyliques par le chlorhydrate d'ammoniaque. — Sur le bichlorhydrate d'essence de térébenthine. — Sur les diverses essences de térébenthine. — Action de l'ammoniaque sur le sulfamylate de chaux. — Sur les combinaisons de la glycérine avec les acides. Synthèse des principes immédiats des graisses des animaux. — Recherches sur les éthers composés. — Sur les précautions à prendre pour chauffer les corps en vases clos. — Action de l'iode de phosphore sur la glycérine (en commun avec M. de Luca). — Action de l'acide iodhydrique sur la glycérine (même remarque). — Décomposition de l'éther bromhydrique par la potasse et l'alcool. — Sur la formation de l'alcool au moyen du bicarbure d'hydrogène. — Synthèse de l'alcool propylique. — Liquéfaction de l'hydrate et du chlorhydrate de méthylène. — Production artificielle de l'essence de moutarde (en commun avec M. de Luca). — Sur quelques matières sucrées (mélitose, pinite, etc.). — Sur les combinaisons neutres des acides avec les matières sucrées (mannite, dulcite, pinite, quercite, érythrite, glucoses). — Sur les combinaisons de la mannite avec les acides. — Recherches sur les relations qui existent entre l'oxyde de carbone et l'acide formique. — Action du sucre pancréatique sur les corps gras neutres. Analyse des corps gras. — Sur quelques huiles de dauphin et sur l'acide phocénique. — Sur les altérations qu'éprouvent les corps gras neutres au contact de l'atmosphère. — Sur quelques procédés relatifs à l'analyse des huiles essentielles. — Allyle et éthers allyliques (en commun avec M. de Luca). — Nouveau procédé pour préparer l'acide formique. — Sur la solubilité de la chaux dans les dissolutions aqueuses de sucre de canne, de mannite et de glycérine. — Sur une combinaison de baryte et d'alcool. — Décomposition de l'acide bromhydrique par le mercure. — Combinaison cristallisée d'oxyde de carbone et de protochlorure de cuivre. — Sur les arachines. — Hydrate de sulfure de carbone. — Action des chlorures et des bromures de phosphore sur la glycérine (en commun avec M. de Luca). — Remarques sur les propriétés physiques des corps conjugués. — Sur les hydrates d'essence de térébenthine. — Décomposition

de l'éther bromhydrique par la potasse aqueuse. — Recherches sur les fermentations. — Sur la synthèse des carbures d'hydrogène. — Recherches sur le soufre. — Sur la formation du soufre insoluble sous l'influence de la chaleur. — Note sur la différence entre les températures auxquelles s'enflamment l'éther et le sulfure de carbone. — Sur le soufre mou des hyposulfites. — Transformation de la mannite et de la glycérine en un sucre proprement dit. — Bromure butyrique. — Tribromure butyrique. — Action des alcalis sur le protoxyde d'azote. — Substitutions inverses. — Sur l'analyse des gaz carbonés. — Combinaison directe des hydracides avec les carbures alcooliques. — Sur les alcools polyatomiques. — Sur les combinaisons formées entre la glycérine et les acides chlorhydrique, bromhydrique et acétique (en commun avec M. de Luca). — Sur les combinaisons de l'acide tartrique avec les matières sucrées. — Synthèse de l'esprit de bois. — Action d'une dissolution alcoolique sur divers composés chlorés. — Nouvelles recherches sur les sucres analogues au sucre de canne (tréhalose, mélézitose, etc.). — Sur la transformation en sucre de la chitine et de la tunicine, principes immédiats contenus dans les tissus des animaux invertébrés. — Sur plusieurs alcools nouveaux; combinaisons des acides avec le camphre de Bornéo, la cholestérine, l'éthyl. — Sur la série camphénique. — États du soufre; préparation des diverses variétés de soufre insoluble; influence du temps. — Note relative à l'action de la chaleur sur les diverses variétés de soufre insoluble. — Nouvel appareil pour les analyses organiques. — Recherches sur le sucre formé par la matière glycogène hépatique (en commun avec M. de Luca). — Sur le protosulfure de carbone. — Action des alcalis hydratés sur les éthers nitriques. — Coloration du phénol ammoniacal par le chlorure de chaux. — Méthodes pour l'analyse des fruits et spécialement pour le dosage des diverses espèces de sucre. — Présence du sucre de canne dans les fruits acides, tels que orange, citron, etc. (en commun avec M. Buignet). — De la synthèse en chimie organique (leçons professées en 1860 devant la Société chimique de Paris). — Sur les combinaisons des sucres avec les acides ou saccharides. — Synthèse de l'éther iodhydrique au moyen du gaz oléifiant. — Sur une nouvelle classe de composés organiques: le quadri-carbure d'hydrogène (acétylène) et ses dérivés. — Sur la fermentation glucosique du sucre de canne. — Recherches sur le camphre de succin (en commun avec M. Buignet). — Recherches sur la maturation des fruits (même remarque). — Décomposition des éthers par les alcalis anhydres (en commun avec M. de Fleurieu). — Sur les propriétés oxydantes de l'essence de térébenthine. — Recherches sur les affinités. — Formation et décomposition des éthers (en commun avec M. Péan de Saint-Gilles). — Sur la manne du Sinaï et sur la manne de Syrie. — Formation de l'acide oxalique par l'oxydation des cyanures. — Sur l'oxydation que l'alcool éprouve à la température ordinaire sous l'influence de la baryte. — Oxydation de l'acide malique sous l'influence de l'essence de térébenthine. — Sur le dibromhydrate de terpilène. — Sur quelques phénomènes relatifs à l'élasticité instantanée des liquides et des solides. — Sur l'absorption de l'oxyde de carbone par les alcalis. — Essai d'une théorie mathématique sur la formation des éthers. — Nouvelles recherches sur la formation des carbures d'hydrogène. — Synthèse de l'acétylène. — Nouvelles contributions sur l'histoire de l'acétylène. — Sur la présence et sur le rôle de l'acétylène dans le gaz de l'éclairage. — Sur un bromure d'acétylène. — Sur les carbures amyliques. — Préparation de l'alcool anhydre. — Préparation de l'éthyl. — Éthers amyliques. — Essai des acides organiques. — Essai des éthers. — Nouvelles recherches sur les camphènes et sur l'isomérisation dans les séries alcooliques. — Leçons sur les principes sucrés, professées en 1862 devant la Société chimique de Paris. — Leçon sur l'isomérisation, professée devant la Société chimique de Paris. — Sur la diagnose des alcools. — Méthodes nouvelles pour apprécier la pureté des alcools et des éthers. — Sur quelques caractères des alcools. — Action de la chaleur sur l'aldéhyde. — Sur l'attaque du verre par l'eau en présence des matières organiques. — Sur le pain découvert à Pompéi. — Faits pour servir à l'histoire des corps polymères. — Sur la proportion des éthers contenus dans les vins et autres liquides alcooliques. — Sur le houquet des vins. — Sur le dosage de l'acide tartrique, de la potasse et de la crème de tartre dans les vins (en commun avec M. de Fleurieu). — Sur les gaz contenus dans le vin. — Sur la distillation des liquides

mêlés. — Action de l'oxygène sur le vin. — Sur l'oxydation des alcools préparés par l'hydratation des carbures d'hydrogène. — Action de l'ammoniaque sur le cuivre en présence de l'air (en commun avec M. Péan de Saint-Gilles). — Action du cyanogène sur l'aldéhyde (même remarque). — Action de l'acide sulfureux sur le soufre. — Décomposition de l'iode d'éthylène par l'eau. — Sur la proportion des éthers contenus dans les eaux-de-vie et les vinaigres. — Sur les proportions comparées d'acide tartrique dans le raisin et dans le vin (en commun avec M. de Fleurieu). — Action de l'iode et de l'acide iodhydrique sur l'acétylène. — Sur la synthèse de l'acide formique au point de vue thermochimique. — Expériences sur la décomposition de l'acide formique. — Leçons sur les méthodes générales de synthèse en chimie organique. — Sur une nouvelle classe d'isomérisie. — Leçons sur la thermochimie, professées au Collège de France (publiées dans la *Revue des Cours publics*). — Recherches de thermochimie : sur la chaleur dégagée dans les réactions chimiques. — Sur les quantités de chaleur dégagées dans la formation des composés organiques. — Sur la chaleur animale. — Sur la fermentation alcoolique. — Sur une nouvelle classe de radicaux métalliques composés. — Formation de l'acétylène dans les combustions incomplètes. — Action de l'étincelle électrique sur les mélanges d'hydrogène et de gaz carbonés minéraux. — Sur quelques réactions analytiques de l'acétylène et de l'allylène. — Remarques sur les propriétés de l'acétylène. — Action de l'hydrogène libre sur les carbures d'hydrogène. — Action de la chaleur sur quelques carbures d'hydrogène. — Présence du styrolène dans les huiles de goudron de houille. — Théorie des corps pyrogénés. — Sur l'origine des carbures et des combustibles minéraux. — Action de l'oxyde de carbone sur les alcoolates alcalins. — Des carbures pyrogénés : action réciproque des carbures d'hydrogène; synthèse du styrolène, de la naphthaline, de l'anthracène, etc. — Les polymères de l'acétylène; synthèse de la benzine. — Sur la théorie des corps polymères et sur la série aromatique. — Sur la synthèse pyrogénée du toluène et sur la formation des divers principes contenus dans le goudron de houille. — Sur quelques conditions thermochimiques qui déterminent les réactions pyrogénées. — Action de la chaleur sur les homologues de la benzine. — Action de la chaleur sur le rétène. — Sur la formation simultanée des corps homologues dans les réactions pyrogénées. — Sur les propriétés oxydantes des homologues de la benzine. — Action du potassium sur les carbures d'hydrogène. — Sur les états isomériques du styrolène. — Sur les caractères de la benzine et du styrolène, comparés avec ceux des autres carbures d'hydrogène. — Sur les combinaisons de l'acide picrique avec les carbures d'hydrogène et sur leur emploi dans l'analyse. — Sur le point de fusion des corps cireux et résineux. — Sur divers carbures contenus dans le goudron de houille (styrolène, eymène, hydrure de naphthaline, fluorène, anthracène, acénaphthène). — Sur l'alcoolate de baryte. — Sur les changements de température produits dans le mélange des liquides. — Sur quelques considérations générales qui président aux réactions chimiques. — Nouvelle méthode pour la synthèse de l'acide oxalique et des acides homologues. — Sur l'oxydation des acides organiques. — Méthode universelle pour réduire et saturer d'hydrogène les composés organiques : série des corps gras; série aromatique; corps azotés; carbures complexes; carbures polymères; matières ulmiques et charbonneuses. — Sur divers carbures contenus dans le goudron de houille. — Sur le chrysène et l'anthracène. — Sur le soufre mou. — Nouveau thermomètre pour la mesure des températures élevées. — Nouveaux nitriles de la série grasse. — Recherches sur l'oxydation des principes organiques. — Sur les hydrures des carbures d'hydrogène. — Transformation directe du gaz des marais en carbures plus condensés. — Sur la matière charbonneuse des météorites. — Sur la formation pyrogénée de l'acétylène de la série benzénique. — Union de l'azote libre avec l'acétylène. — Action de l'étincelle électrique sur le gaz des marais. — Sur la formation et la décomposition du sulfure de carbone. — Sur l'oxysulfure de carbone. — Phénomènes thermochimiques qui accompagnent la réaction de l'acide iodhydrique sur les matières organiques. — Transformation des acides bibasiques en acides monobasiques. — Formation pyrogénée de la naphthaline. — Sur divers cas de formation du styrolène. — Sur quelques dérivés de l'anthracène. — Sur l'analyse immédiate des

diverses variétés de carbone. — Sur la théorie des carbures d'hydrogène. — Nouvelle synthèse du phénol. — Influence de la pression sur les phénomènes chimiques. — Sur la constitution du toluène et des alcaloïdes qui en dérivent. — Sur les équilibres chimiques entre le carbone, l'hydrogène et l'oxygène. — Sur les lois qui président au partage d'un corps entre deux dissolvants. — Action de l'hydrate de potasse sur les dérivés sulfuriques des carbures d'hydrogène. — Nouvelle synthèse de l'acide acétique par l'acétylène. — Théorie de la série camphénique. — Emploi des iodures alcalins comme agents réducteurs. — Sur la formation du bromure d'acétylène. — Formation pyrogénée de l'acétylène et de la benzine. — Sur la toluidine et la pseudo-toluidine. — Nouvelle méthode de synthèse des composés organiques. — Sur la trichlorhydrine et ses isomères. — Recherches thermiques sur les états du soufre. — Sur la tribromhydrine. — Sur la force de la poudre et des matières explosives. — Chaleur de formation des composés azotiques. — Réactions entre l'oxychlorure de carbone et les carbures d'hydrogène. — Action de l'étincelle électrique sur les mélanges gazeux. — Sur la préparation de l'azote pur. — Action du phénol sur l'ammoniaque. — Sur la distillation des liquides surchauffés. — Sur la chaleur dégagée par le mélange de deux liquides. — Sur la métanaphthaline. — Sur les salpêtres et la nitrification. — Chaleur de formation des composés qui dérivent de l'acide azotique associé avec des principes organiques. — Sur les changements de pression et de volume produits par la combinaison chimique. — Sur l'union des alcools avec les bases. — Sur les sels ammoniacaux. — Sur la force des mélanges gazeux détonants. — Sur la formation des précipités. — Recherches thermiques sur la série du cyanogène. — Sur l'état des sels dans les dissolutions. — Nouveau réactif de l'alcool. — Formation de l'acétylène par la décharge obscure. — Sur l'acide camphique. — Sur la cellulose et la tunicine. — Recherches calorimétriques sur l'état des corps dans les dissolutions. — Sur la production de l'acide propionique au moyen de l'oxyde de carbone. — Sur le bisulfate de potasse anhydre. — Sur les thermomètres calorimétriques. — Sur la correction du refroidissement en calorimétrie. — Statique des dissolutions salines. — Sur la constitution des hydracides dissous. — Chaleur dégagée dans la réaction entre l'eau et les alcalis. — Chaleur de combustion de l'acide formique. — Sur le chlore et ses composés. — Sur les cyanures. — Déplacements réciproques entre les hydracides. — Sur la redissolution des précipités. — Sur la nature des éléments chimiques. — Sur les sulfovinates. — Sur la transformation de l'éthyl-naphthaline en acénaphthène (en commun avec M. Bardsy). — Dosage de l'acide tartrique et de la potasse dans les vins (en commun avec M. Fleuricu). — Étude comparative sur la benzine perchlorée. — Sur les chlorures d'acétylène et de la synthèse du chlorure de Jolin. — Recherches thermo-chimiques sur les corps formés par double décomposition (en commun avec M. Longuinine). — Sur les spectres de quelques corps composés dans les systèmes gazeux en équilibre (en commun avec M. F. Richard). — Sur l'état des sels en dissolution (en commun avec M. Saint-Martin). — Formation thermique des oxydes de l'azote dans l'état gazeux depuis leurs éléments. — Sur les hydrates cristallisés de l'acide sulfurique. — Sur la série du cyanogène. — Sur les mélanges réfrigérants. — Sur les sulfures métalliques. — Sur les hautes températures. — Sur l'isomérisie synchrétique et les quatre acides tartriques (en commun avec M. Jungfleisch). — Sur les carboxyles et sur la fonction véritable du camphre ordinaire. — Action de la chaleur sur l'aldéhyde. — Sur l'oxydation ménagée des carbures d'hydrogène. — Problèmes de mécanique moléculaire. — Sur les acides gras et leurs sels alcalins. — Sur l'acide acétique anhydre. — Sur la reconnaissance de l'alcool ordinaire mélangé à l'esprit de bois. — Sur la synthèse du camphre par l'oxydation des camphènes. — Recherches thermiques sur l'acide citrique, sur l'acide phosphorique et sur la constitution des phosphates (en commun avec M. Longuinine). — Sur l'origine du sucre dans la betterave. — Recherches thermiques sur la formation de l'acétylène. — Action de l'acide sulfurique sur les alcools. — Union des carbures d'hydrogène avec les hydracides et les corps halogénés. — Sur l'éthérification. — Sur la formation des amides. — Sur l'hyposulfite de potasse. — Sur le pouvoir rotatoire du styrène et du métastyrolène. — Sur le gaz de l'éclairage. — Sur l'existence réelle d'une substance monoatomique.

— Sur la formation thermique de l'ozone. — Absorption de l'azote libre et de l'hydrogène par les matières organiques. — Sur la formation thermique des deux aldéhydes propyloxy isomères. — Sur l'acide hydrosulfureux. — Formation thermique de l'hydroxylamine. — Phénomènes chimiques produits par l'électricité de tension. — Sur l'analyse des gaz pyrogénés. — Sur la constitution des sucres isomères du sucre de canne. — Sur les températures de combustion. — Sur l'acide iodique. — Sur les atomes et les équivalents. — Sur le chloral anhydre et son hydrate. — Sur la mesure de la chaleur de vaporisation des liquides. — Détermination de la chaleur de fusion. — Hydrogénation des composés aromatiques. — Sur le principe du travail maximum et la décomposition spontanée du bioxyde de baryum hydraté. — Sur l'acide persulfurique et la stabilité de l'ozone. — Sur les hydrates définis formés par des hydracides. — Chaleur spécifique et chaleur de fusion du gallium. — Action de l'oxygène sur les chlorures acides. — Influence de l'électricité atmosphérique sur la végétation. — Sur les explosions de poussières combustibles. — Théorie de la fermentation. — Sur la formation thermique des combinaisons de l'oxyde de carbone avec les autres éléments. — Décomposition des hydracides par les métaux. — Sur les déplacements réciproques entre l'oxygène, le soufre et les éléments halogènes combinés avec l'hydrogène. — Réaction entre le mercure et l'acide chlorhydrique. — Sur les changements lents que le vin éprouve pendant sa conservation. — Sur les amalgames alcalins et l'état naissant. — Combinaison directe du cyanogène avec l'hydrogène et les métaux. — Oxydation galvanique de l'or. — Décomposition de l'acide sélénhydrique par le mercure. — Chaleur de formation de l'ammoniaque. — Sur le protochlorure de cuivre. — Sur l'hydruure de cuivre.

#### BAEYER (A.).

Sur le groupe urique. — Action de l'acide phénique et de l'aniline sur l'urée. — Synthèse de l'acide acéconitique par l'acide acétique. — Sur l'allylène et ses combinaisons. — Sur l'acide maloburique. — Sur l'acide hydantoïque et l'allantoïne. — Sur l'acétone. — Éther propargylique par la trichlorhydrine. — Réduction des combinaisons organiques par la poudre de zinc. — Synthèse de la névrine. — Sur l'acide mellique. — Sur la condensation et la polymérie. — Sur la réduction du bleu d'indigo. — Sur l'acide uvitinique. — Sur l'euxanthone et l'acide euxanthique. — Synthèse de la piccoline et recherches sur la série piccolique. — Formation des corps nitrosés. — Action du pentachlorure de phosphore sur les matières sucrées. — Action de l'iode de phosphonium sur les carbohydes aromatiques. — Sur les bases des séries pyridique et quinoléique. — Sur l'indol. — Sur les acides mésohydromellique et tétrahydrophthalique. — Sur une nouvelle classe de matières colorantes. — Combinaison de l'aldéhyde avec les phénols. — Acides polycarboniques du benzol. — Sur l'aldéhyde et l'aldéhyde collidine (en commun avec M. Ador). — Synthèse de l'indol et réduction de l'isatine du bleu d'indigo (en commun avec M. Emmerling). — Sur les produits de condensation de l'acétone et le méstylène (en commun avec M. Fittig). — Synthèse de l'indigo.

#### BOUCHARDAT (A.).

Sur les relations qui existent entre les actions électriques et les actions chimiques. — Recherches sur l'iodoforme, le chloro-iodoforme (protoiodure de carbone), le bromo-iodoforme (bromure de carbone) et le sulfoforme. — Recherches sur les sucres, les mélasses et sur les transformations des principes immédiats neutres ternaires. — Recherches de chimie pathologique. — Analyse de calculs : sur un calcul formé d'oxalate, de carbonate de chaux et de matière animale ayant de l'analogie avec la matière colorante du sang. — Recherches sur les produits de distillation du caoutchouc. — Recherches sur les alcalis végétaux. — Note sur une urine bleue. — Sur la composition immédiate de la fibrine; sur le gluten, l'albumine, le caséum. — Sur les propriétés optiques des alcalis végétaux. — De l'influence de la température sur la production de l'iodoforme et de la cristallisation octaédrique de l'iodure de potassium.

— De l'action des sels ammoniacaux sur la végétation. — De l'action qu'exercent sur les végétaux les produits organiques ou inorganiques qui sont des poisons pour les animaux. — Sur les propriétés optiques de la salicine, de la phloridzine et du cnisin. — Mémoire sur les ferments alcooliques. — Sur les propriétés optiques de l'amygdaline, de l'acide amygdalique, etc. — Sur la modification moléculaire de l'essence de térébenthine qui la rend propre à dissoudre plus facilement le caoutchouc. — Sur la fermentation saccharine ou glucosique. — Sur le pouvoir moléculaire rotatoire de la salicine et de ses dérivés. — De l'inuline, de ses propriétés optiques et quelques autres de ses caractères. — Relations qui existent entre le sucre et l'acide tartrique. — Sur les propriétés optiques de l'acide camphorique. — Note sur les pouvoirs rotatoires de la quinine, de la codéine, de la narcéine, de la papavérine et de la pierotoxine (en commun avec M. Félix Boudet). — Notes sur les propriétés optiques de quelques térébenthines et de leurs essences (en commun avec M. Guibourt).

## BOUCHARDAT (G.).

Sur l'urée. — Nouvelle synthèse de la guanidine. — Sur la production artificielle de la dulcité. — Présence du sucre de lait dans un suc végétal. — De la transformation des glucoses en alcools monoatomiques et hexatomiques. — Sur la dulcité et les sucres en général. — Transformation de l'acétone en hydrure d'hexylène. — Sur la dulcitammine. — Sur les combinaisons neutres de la mannite et des hydrates. — Combinaison de la dulcine et de l'acide benzoïque. — De la production du pouvoir rotatoire dans les dérivés neutres de la mannite. — Sur les éthers de la mannite. — Du pouvoir rotatoire spécifique de la quinine et de la cinchonine. — Sur les alcools des eaux surs des amidonniers. — Sur la synthèse d'un terpène.

## BOUIS (JULES).

Note sur la présence de l'ammoniaque dans les minéraux argileux. — Analyse de concrétions urinaires. — Analyse de concrétions intestinales. — Eaux jaillissantes. — Notice sur un minerai de zinc découvert au Puig Cabrerès près Corsavi. — Sulfates naturels à plusieurs bases. — Eaux sulfureuses d'Arles. — De l'action du chlore sur le cyanure de mercure sous l'influence des rayons solaires. — Nouvelles combinaisons obtenues par l'action du chlore sur l'esprit de bois. — Recherches sur l'électrolyse. — Mémoire sur la composition de la ricinolamide et la production de l'alcool. — Recherches sur les produits de la décomposition des roches sous l'influence des eaux thermales sulfureuses. — Mémoire sur l'alcool caprylique et ses dérivés. — Sur une nouvelle série de radicaux métalliques. — Recherche sur l'huile de médecinier. — Recherches chimiques sur l'huile de ricin et sur l'alcool caprylique qui en résulte. — Observations sur la fusion et la solidification. — Sur la formation de l'aldéhyde caprylique. — Recherches sur les produits azotés des eaux thermales sulfureuses. — Étude comparative des divers moyens d'acidification des corps gras neutres. Théorie de la saponification alcaline. Formation des éthers. — Observations pratiques sur les dosages d'azote. — Étude sur les fers et les aciers. — Relation d'une pluie de terre tombée dans le midi de la France et en Espagne. — Formation de l'alcool énanthylique (en commun avec M. H. Carlet). — Nouvelle production d'acide palmitique par le suif de Massurra (en commun avec M. Pimentel d'Oliveira). — Composition de la stéarine végétale extraite des graines du brindonnier (en commun avec M. Pimentel d'Oliveira). — Sur la fusion et la solidification. — Recherche de l'acide chlorhydrique dans les cas d'empoisonnement.

## BOURGOIN.

Recherches chimiques sur le cerveau. — Sur la série aromatique. — Sur les radicaux organiques. — Théorie de l'électrolyse des acides organiques. — Électrolyse de

l'acide acétique. — Électrolyse de l'acide tartrique. — Électrolyse de l'acide malique. — Du rôle de l'eau dans l'électrolyse — Électrolyse de l'acide formique. — Électrolyse de l'acide succinique. — Électrolyse de l'acide benzoïque. — Électrolyse de l'acide oxalique. — Sur l'identité du diméthyle avec l'hydrure d'éthylène. — Note au sujet de l'électrolyse de l'acide benzoïque. — Nouvelles recherches électrolytiques. — Action du courant sur le sulfate neutre d'ammoniaque. — Détermination des groupements moléculaires par électrolyse. — Recherches sur l'électrolyse des alcalis organiques. — Mémoire sur la cause de l'inégalité des pertes d'acide et de sel dans le voisinage des pôles. — Nature de l'acide oxalique en solution dans l'eau. — Faits pour servir à l'histoire de l'acide azotique. — Électrolyse de l'acide phthalique. — Recherches chimiques et physiologiques sur les principes purgatifs du séné de la Palte (en commun avec M. Bouchut). — Sur la nature complexe de la cathartine. — Falsification de l'essence d'amandes amères par la nitrobenzine. — Analyse quantitative d'un mélange d'essence d'amandes amères et de nitrobenzine. — Sur l'existence d'un alcaloïde dans le Beldo. — L'eau dans les électrolyses n'est pas décomposée par l'électricité. — Préparation et propriétés de l'acide oxymalique. — Transformation de l'acide succinique en acide malique. — Sur la solubilité de l'acide succinique dans l'eau. — Action du chrome sur l'acide dibromosuccinique : acide tribromo-succinique. — Sur l'isomérisation du perbromure d'acétylène avec l'hydrure d'éthylène tétrabromé. — Note sur la purification de la cérébrine. — Préparation et propriétés de l'acide dioxymalique. — Action du chlore sur le perbromure d'acétylène. — Sur le bromure d'acétylène bromé. — Identité des dérivés bromés de l'hydrure d'éthylène tétrabromé avec ceux du perbromure d'acétylène. — Sur la préparation et le point d'ébullition de l'éthylène perchloré. — Éthylène chlorobromé : isomérisation de son chlorure avec le bromure d'éthylène perchloré. — Principes de la classification des substances organiques. — De l'atomieité comme principe de classification. — Transformation de l'acide pyrotartrique ordinaire en bromhydrate d'éthylène tribromé. — Action du chrome sur l'acide pyrotartrique. — Transformation de l'acide pyrotartrique normal en acide dibromosuccinique. — Électrolyse de l'acide pyrotartrique ordinaire. — Recherches sur le propylène normal (ces trois derniers mémoires en commun avec M. Rebol). — Sur la solubilité de quelques acides organiques dans l'alcool et dans l'éther. — Sur un nouveau dérivé pyrogéné de l'acide tartrique, l'acétone dipyrotartrique. — Influence comparée de la gomme et de la mie de pain dans la préparation de la décoction blanche de Sydenham. — Sur les courbes de solubilité des acides salicylique et benzoïque. — Sur un nouvel acide bromé, l'acide bromocitraconique. — Sur la préparation de l'acide malonique.

## BOUSSINGAULT (J. B.).

Sur la combinaison du silicium avec le platine et sur sa présence dans l'acier. — Sur le ehica, matière colorante que les Indiens emploient pour se peindre le corps en rouge. — Sur les propriétés chimiques du Rocou. — Observations sur quelques carbonates. — Sur la cera de Palma que l'on a recueillie dans les Andes de Quindiu. — Sur l'existence de l'iode dans l'eau d'une saline de la province d'Antioquia. — Analyse de l'alumine sulfatée du Rio Sabdana. — Analyse d'un calcul urinaire, de nature ferrugineuse. — Analyse de la gay-Jussite. — Sur le gisement du platine. — Sur une nouvelle méthode pour l'essai et le traitement de la pyrite aurifère. — Sur la composition de l'or natif argentin. — Sur le gisement de platine en Amérique. — Analyse de l'arséniate de fer de Loaysa. — Analyse de la blende noire de Marmato. — Note sur la présence de l'ammoniaque dans l'oxyde de fer naturel. — Analyse d'un nouveau minéral trouvé dans le Paramo-Rico près Pamplona. — Analyses de différentes variétés d'or natif. — Recherches sur la cause qui produit le goitre dans les Cordillères de la Nouvelle-Grenade. — Analyse de l'eau du Rio Vinagre. — Recherches sur les phénomènes chimiques qui se passent dans l'amalgamation américaine. — Recherches sur

la nature des gaz qui se dégagent des volcans de l'équateur. — Considérations sur les eaux thermales des Cordillères. — Observations sur le rayonnement nocturne faites dans les Cordillères de la Nouvelle-Grenade. — Analyse de l'alumine sulfatée du volcan de Pasto. — Examen chimique d'une substance minérale déposée par l'eau chaude de Coconuco près Popayan. — Mémoire sur la profondeur à laquelle se trouve la couche de température invariable entre les tropiques. — Analyse de l'halloysite de Guatiqué. — Examen d'une substance considérée comme un composé d'hydrogène et de platine. — Mémoire sur les salines iodifères des Andes. — Mémoire sur l'action du gaz acide chlorhydrique sur l'argent à une haute température; observation sur le départ sec. — Sur le sous-oxyde de plomb. — Recherches sur la nature de l'acide phosphorique qui constitue les phosphates naturels. — Sur la composition du vernis des Indiens de Pasto. — Recherches sur la composition de l'atmosphère. — Sur les tremblements de terre des Andes. — Sur la composition de l'acide pyromucique. — Sur la composition de la cire de palmier. — Examen comparatif des circonstances météorologiques sous lesquelles végètent certaines plantes alimentaires, à l'équateur et sous la zone tempérée. — Mémoire sur l'acide subérique. — Examen chimique de la banane et de la sève du bananier. — Sur la composition des bitumes. — Recherches sur la quantité d'azote contenue dans les fourrages et sur leurs équivalents. — Mémoire sur la quantité de gluten contenue dans les farines de plusieurs espèces de froments cultivés dans le même sol. — Recherches chimiques sur la végétation, entreprises dans le but d'examiner si les plantes prennent de l'azote à l'atmosphère. — Mémoire sur la composition du sucre de gélatine et de l'acide nitro-saccharique. — Mémoire sur la valeur relative des assolements. — Analyses comparées des aliments consommés et des produits rendus par une vache laitière et un cheval, dans le but d'examiner si les animaux herbivores empruntent de l'azote à l'atmosphère. — Sur les résidus des récoltes. — Sur la composition de l'air qui se trouve dans les pores de la neige. — Analyse d'une résine fossile des environs de Bucaramanga. — Recherches chimiques sur la végétation. — Recherches sur la culture du *Madia sativa*, faites à Bechelbronn pendant les années 1840 et 1841. — Recherches sur la quantité d'acide carbonique contenue dans l'air de la ville de Paris. — Analyses comparées de l'aliment consommé et des excréments rendus par une tourterelle, entreprises pour chercher s'il y a exhalation d'azote pendant la respiration des granivores. — Expériences sur l'alimentation des vaches avec des betteraves et des pommes de terre. — Sur la respiration des plantes. — Recherches expérimentales sur le développement de la graisse pendant l'alimentation des animaux. — Recherches sur la constitution de l'urine des animaux herbivores. — Expériences sur l'efficacité des lampes de Davy dans des mélanges d'air et de vapeurs inflammables. — Emploi de la lumière produite par la pile dans une atmosphère détonante. — Expérience sur l'emploi du phosphate ammoniacomagnésien comme engrais. — Recherches sur le développement de la substance minérale dans le système osseux du porc. — Recherches sur le développement successif de la matière végétale dans la culture du froment. — Recherches sur la faculté nutritive des fourrages avant et après le fanaage. — De l'influence du sel sur le développement du bétail. — Sur l'influence que le sel ajouté à la ration des vaches peut exercer sur la production du lait. — Recherches sur l'influence que certains principes élémentaires peuvent exercer sur la proportion de matières grasses contenues dans le sang. — Sur la congélation du vin et des mélanges d'eau et d'alcool. — Sur la quantité d'ammoniacque contenue dans l'urine. — Sur la quantité de potasse enlevée au sol par la culture de la vigne. — Sur l'extraction du gaz oxygène de l'atmosphère. — Sur la transformation du pain tendre en pain rassis. — Du dosage de l'ammoniacque dans les eaux. — Sur la quantité d'ammoniacque contenue dans la pluie recueillie loin des villes. — Sur la sensation de chaleur que produit l'acide carbonique dans son contact avec la peau. — De l'action du salpêtre sur la végétation. — Sur l'action de l'arsenic dans le chaulage des grains. — Sur un gisement de platine dans la province d'Antioquia. — Sur les variations que l'eau de la mer Morte semble subir dans sa composition. — Recherches sur l'influence exercée par l'azote assimilable des engrais dans la production de la matière végétale, avec ou sans le concours du



salpêtre. — Sur la quantité d'ammoniaque contenue dans la rosée artificielle. — Recherches sur les quantités de nitrates contenues dans le sol et dans les eaux. — De l'emploi de la fumée pour préserver les vignes de la gelée. — Sur le salpêtre employé comme engrais. — Statique des cultures de l'Alsace : le tabac. — De la terre végétale considérée dans ses effets sur la végétation. — De la constitution du terreau comparée à la constitution de la terre végétale. — Sur la présence des nitrates dans le guano. — Sur la présence de l'acide nitrique dans le bioxyde de manganèse. — Observations relatives au développement des mycodermes. — Sur un procédé pour constater la présence de l'azote dans l'acier, la fonte et le fer. — Sur le dosage de l'azote dans le fer et l'acier. — Sur la présence de l'azote dans un fer météorique. — Sur la nature des gaz produits pendant la décomposition de l'acide carbonique par les feuilles exposées à la lumière. — Expériences entreprises pour rechercher s'il y a émission de gaz azote pendant la décomposition de l'acide carbonique par les feuilles. — Sur l'apparition du gaz oxyde de carbone pendant l'absorption de l'oxygène par certaines substances végétales. — Recherches sur la véritable constitution de l'air atmosphérique (en commun avec M. Dumas). — Recherches sur l'engraisement des bestiaux et la formation du lait (en commun avec MM. Dumas et Payen). — De l'influence de la nourriture des vaches sur la quantité et la constitution chimique du lait (en commun avec M. Le Bel). — Observations momentanées faites à Paris et à Audilly pour rechercher la proportion d'acide carbonique contenue dans l'air atmosphérique (en commun avec M. Léwy). — Mémoire sur la composition de l'air confiné dans la terre végétale (en commun avec M. Léwy). — Deux mémoires sur les engrais et leur valeur comparée (en commun avec M. Payen). — Remarques sur une analyse de guano (en commun avec M. Payen). — Sur le lait de l'arbre de la vache (en commun avec M. Mariano de Rivero). — Sur les eaux chaudes de la Cordillère de Venezuela (en commun avec M. Mariano de Rivero). — Résultats des observations barométriques faites à la Guayra (en commun avec M. Mariano de Rivero). — Mémoire sur différentes masses de fer qui ont été trouvées sur la cordillère orientale des Andes (en commun avec M. Mariano de Rivero). — Sur le lait vénéneux de l'*Ura crepitans* (en commun avec M. Mariano de Rivero). — Sur l'Urao (en commun avec M. Mariano de Rivero). — Examen chimique du curare (en commun avec M. Roulin). — Sur la disparition des gaz combustibles mêlés à l'oxygène, pendant la combustion lente du phosphore. — De la végétation dans l'obscurité. — Sur la composition des fromages. — Sur la composition de la sève de l'agavé. — Action délétère de la vapeur de mercure sur les plantes. — Action de la chaux sur les sulfates. — Sur l'analyse des fontes. — Répartition du fer dans le sang. — Sur la tufféfaction de l'obsidienne à une température élevée (en commun avec M. Danour). — Sur la sorbite. — Sur la transformation du fer en acier, et sur l'état du carbone dans la fonte et l'acier. — Sur la limite de la carburation du fer. — Sur la siliciuration du platine et de quelques autres métaux. — Sur la végétation des plantes dépourvues de chlorophylle. — Décomposition du bioxyde de baryum dans le vide au rouge sombre. — Sur la carburation du nickel par voie de cémentation. — Production et constitution des aciers chromés.

#### BOUTLEROW.

Sur l'action oxydante de l'acide osmique sur les corps organiques. — Sur le camphre artificiel. — Action de l'iodure de phosphore sur la mannite. — Sur l'iodure de méthylène et ses dérivés. — Action de l'alcool sodé sur l'iodoforme. — Nouveau dérivé du méthylène. — Sur l'acide éthyl-lactique. — Synthèse d'une substance sucrée. — Nouvelle formation de l'éthylène et de ses homologues. — Sur l'affinité des atomes polyatomiques. — Sur la formation de l'urée. — Sur les combinaisons les plus simples de la chimie organique. — Sur les explications différentes de quelques cas d'isomérisie. — Sur l'alcool pseudo-butylique tertiaire, Sur les composés organo-métalliques. — Sur la formation de l'acétylène. — Sur les alcools tertiaires. — Sur l'éther méthylique chloré. — Sur l'histoire de la synthèse des acides C<sup>1</sup>H<sup>3</sup>O<sup>2</sup>. — Sur l'isomérisie des acides

acryliques. — Dérivés du triméthylecarbinol. — Action de l'eau sur quelques chlorures de radicaux alcooliques. — Action de l'acide iodhydrique sur les iodures des radicaux alcooliques. — Forme cristalline de l'hexaméthylénamine. — Sur l'innocuité du zinc méthyle. — Sur quelques hydrocarbures de la série  $C_nH_{2n}$ . — Sur le butylène. — Sur un nouvel acide valérique. — Action de l'oxychlorure de carbone sur le zinc méthyle. — Sur les hydrocarbures non saturés. — Sur l'oxydation des alcools tertiaires. — Sur la condensation des carbures de la série éthylénique et la transformation de l'éthylène en alcool (en commun avec M. Goriainow). — Sur l'iodhydrine du glycol et nouvelle synthèse des alcools (en commun avec M. Ossokin).

## BRODIE (B.).

Sur la synthèse des éléments chimiques. — Recherches sur la cire. — Sur l'état de certains éléments au moment de la combinaison chimique. — Sur la constitution des radicaux alcooliques. — Sur l'allotropie de certains éléments. — Sur les points de fusion. — Action de l'iode sur le phosphore. — Sur le point de fusion et les transformations du soufre. — Sur un nouveau procédé de purification du graphite. — Réduction des oxydes métalliques par le bioxyde de haryum. — Formation des peroxydes des radicaux acides. — Poids atomique du graphite. — Combinaison de l'oxyde de carbone avec le potassium. — Oxydations et désoxydations effectuées par le peroxyde d'hydrogène et les peroxydes alcalins. — Sur le calcul des opérations chimiques. — Sur l'ozone. — Action de l'électricité sur les gaz oxygène, acide carbonique et oxyde de carbone. — Sur la synthèse du gaz des marais et de l'acide formique.

## BUNSEN (R. W.).

Sur le peroxyde de fer comme antidote de l'acide arsénieux. — Sur la présence de l'allopthane dans l'argile plastique. — Recherches sur les cyanures doubles. — Sur quelques combinaisons particulières des cyanures doubles avec l'ammoniaque. — Sur le cacodyle. — Sur l'eau minérale de Nauheimer. — Fusibilité de l'iridium. — Sur l'arsenic dans les combinaisons organiques. — Sur les gaz des hautsfourneaux. — Sur les sources d'huile minérale des environs de Peine et de Celle. — Second mémoire sur le cacodyle. — Sur les produits gazeux des hautsfourneaux et leur utilisation comme combustible. — Sur la force expansive de quelques gaz condensés. — Sur l'andalousite et la chiasofite. — Nouveau procédé pour doser l'azote dans les matières organiques. — Nouvelles recherches sur la série du cacodyle. — Sur une nouvelle construction de la pile galvanique. — Sur l'application du charbon aux piles voltaïques. — Sur le radical des combinaisons du cacodyle. — Sur une nouvelle classe de composés du cacodyle contenant du platine. — Sur le charbon remplaçant le platine dans la pile de Grove. — Sur la parisite, nouveau minéral de cérium. — Sur les montagnes de tufs de l'Islande. — Sur les principaux geysers de l'Islande. — Sur le dosage de l'urée. — Sur la couleur de l'eau. — Sur l'influence de la pression sur la nature chimique des roches plutoniques. — De l'influence de la pression sur la température de fusion. — Sur les exhalations volcaniques. — Production du magnésium par voie électrolytique. — Sur la composition de l'iodure d'azote. — Recherches sur l'affinité chimique. — Sur une méthode volumétrique d'un emploi très général. — Préparation du chrome métallique par voie galvanique. — Sur la production électrolytique des métaux alcalins et terreux. — Sur la loi d'absorption des gaz. — Sur les chlorures d'iode et d'azote. — Préparation du lithium. — Préparation de composés purs du cérium. — Sur les oxydes de cérium. — Séparation de l'arsenic, de l'antimoine et l'étain. — Essais au chalumeau. — Sur l'application des flammes spectrales à l'analyse chimique. — Sur un nouveau métal voisin du potassium. — Sur la formation du granit. — Sur un cinquième élément appartenant au groupe des alcalis. — Sur le césium et le rubidium. — Recherches sur les combinaisons du rubidium. — Sur la température des geysers d'Islande (en commun avec M. Descloiseaux). — Sur l'analyse

spectrale (en commun avec Kirchhoff). — Découverte de deux métaux alcalins (en commun avec Kirchhoff). — Sur les procédés de fabrication des fontes anglaises (en commun avec Playfair). — Recherches photo-chimiques (en commun avec M. Roscoe). — Théorie chimique de la poudre à canon (en commun avec M. Scheschloff). — Sur le spectre d'absorption du didyme. — Méthode simple pour préparer le thallium. — Détermination des densités des vapeurs et des gaz. — Sur la température des flammes de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. — Sur le rhodium. — Recherches sur la calorimétrie. — Sur l'erbine et l'yttria (en commun avec M. Bahr).

#### BUSSY (A.).

Du charbon considéré comme matière décolorante. — Sur l'analyse des substances végétales ou animales. — Sur la liquéfaction de l'acide sulfureux. — Recherches sur l'acide sulfurique de Saxe. — Sur l'acide sulfureux anhydre et sur son application à la liquéfaction de quelques autres fluides élastiques. — Sur l'essai des oxydes de manganèse du commerce. — Sur la combinaison de l'acide sulfurique avec l'acide nitreux et sur la théorie de la formation de l'acide sulfurique. — Sur le radical métallique de la magnésie. — Sur la saponaire d'Égypte. — Influence chimique de la lumière et formation de la humboldtite neutre par un moyen photométrique. — Sur quelques produits nouveaux obtenus par l'action des alcalis sur les corps gras à une haute température. — Sur la composition de l'acide subérique. — Sur la préparation de l'iode et du brome. — Sur l'acide camphorique anhydre, l'acide camphovinique et l'éther camphorique. — Composition de quelques nouveaux oxalates doubles. — Sur le lait des vaches affectées de la coeote, et les matières actives sur l'économie animale qui peuvent se trouver dans les produits morbides, l'atmosphère et les eaux. — Sur l'existence de l'iode dans les produits de la combustion des houillères. — Squelette prétendu fossile trouvé dans une carrière à plâtre de Pantin. — Sur l'aldéhyde œnanthique. — Sur l'emploi de la magnésie dans les cas d'empoisonnement par l'acide arsénieux. — Produits de décomposition de l'huile de ricin. — Observations sur les deux variétés d'acide arsénieux. — Sur les succédanés du quinquina. — Sur les moyens de constater la richesse alcoolique des vins. — Sur la combustion de l'hydrogène par le chlore, le brome, l'iode et l'oxygène. — Sur l'extraction de l'iode des plantes et produits de la distillation de la houille. — Recherches sur l'essence de thym. — Influence des fabriques de produits chimiques sur la végétation et l'hygiène publique. — Analyse de l'eau de la Dhuis (en commun avec M. Buignet). — Sur la préparation de l'acide cyanhydrique (en commun avec M. Buignet). — Sur la quinidine (en commun avec M. Guibourt). — De la distillation des corps gras (en commun avec M. Lecanu). — Sur l'existence du persulfate de fer anhydre dans le résidu de la concentration de l'acide sulfurique du commerce (en commun avec M. Lecanu). — Sur la formation des acides oléique et margaritique dans le traitement des graisses par l'acide nitrique (en commun avec M. Lecanu). — Sur les acides ricinique, élaïodique et margaritique (en commun avec M. Lecanu). — Essais chimiques sur l'huile de ricin (en commun avec M. Lecanu). — Sur l'huile volatile de moutarde (en commun avec M. Robiquet). — Les mémoires suivants en commun avec M. Buignet : Purification de l'acide sulfurique arsénifère. — Changements de température produits par le mélange de liquides différents. — Action de la crème de tartre sur le plâtre, et de l'acide tartrique sur le sulfate de potasse.

#### CAHOURS.

Recherches sur l'alcool amylique. — Sur l'essence de cumin. — Sur les essences d'anis, de badiane et de fenouil. — Sur l'essence de fenouil amer. — Sur l'indice de réfraction de quelques liquides de nature organique (en commun avec M. E. Becquerel). — Sur les produits de la distillation de la résine de benjoin. — Sur les matières azotées neutres de l'organisation (en commun avec M. Dumas). — Action des acides

dilués sur les matières azotées neutres du règne animal. — Action du chlore sur les éthers carbonique et succinique. — Sur le salicylate de méthylène et l'éther salicylique. — Sur les acides volatils à six atomes d'oxygène. — Sur les densités de vapeurs. — Sur la densité de vapeur du perchlorure de phosphore. — Sur une nouvelle production d'uréthane au moyen de l'action réciproque de l'ammoniaque et de l'éther carbonique. — Sur les combinaisons sulfurées du méthyle et de l'éthyle. — Action ultime du chlore sur quelques éthers composés de la série méthylrique. — Action du brome sur les citrates alcalins et sur les sels alcalins formés par les dérivés pyrogénés de l'acide citrique. — Action de l'acide sulfhydrique sur les hydramides. — Formation de deux nouveaux alcaloïdes, la cumidine et la nitrocumidine. — Sur l'identité de l'apospépine et de la leucine. — Action de l'acide sulfhydrique sur les nitriles. — Sur le furfural. — Action du perchlorure de phosphore sur les acides et les aldéhydes du groupe benzoïque. — Action de l'acide nitrique et de l'acide sulfurique sur les matières organiques. — Sur l'anisol et le phénétol. — Sur les huiles légères obtenues dans la distillation du bois. — Action de la chaleur et des bases en excès sur les homologues de l'acide acétique. — Action du brome sur le propylène, l'éthylène et leurs homologues. — Sur le stannéthyle (en commun avec M. Riche). — Sur la pipéridine. — Sur la caprylique. — Sur de nouveaux composés appartenant aux séries salicylique et phénique. — Radicaux organiques contenant de l'arsenic (en commun avec M. Riche). — Action du chlorure de cyanogène sur les bases ammoniacales (en commun avec M. Cloëz). — Nouvelle classe d'alcool (en commun avec M. Hofmann). — Sur les bases phosphorées (en commun avec M. Hofmann). — Sur les acides amidés des acides monobasiques. — Sur les corps isomères. — Sur les iodures des radicaux d'acides. — Nouvelles recherches sur les acides amidés. — Recherches sur les radicaux organo-métalliques. — Sur les dérivés pyrogénés de l'acide citrique. — Sur les densités de vapeur anormales. — Sur la nature des gaz contenus dans les sucs de fruits. — Sur la respiration des fleurs. — Sur les pétroles d'Amérique (en commun avec Pelouze). — Sur les corps isomères. — Sur les radicaux sulfurés. — Sur les densités de vapeur. — Nouveaux dérivés du propyle et du butyle. — Sur les sulfines. — Sur l'essence de girofles. — Dérivés de la triéthyl-phosphine et action des chlorures de palladium et d'or sur les phosphines et les arsines (en commun avec M. Gal). — Combinaisons de l'acide cyanique et de ses éthers avec les acides amidés de la série aromatique (en commun avec M. Gal). — Sur la distillation des acides gras (en commun avec M. Demarçay). — Action de l'acide oxalique sec sur les alcools primaires, secondaires et tertiaires (en commun avec M. Demarçay). — Sur les radicaux organo-métalliques de l'étain (en commun avec M. Demarçay). — Recherches sur la nicotine (en commun avec M. Étard).

#### CANNIZZARO (S.).

Sur l'alcool correspondant à l'acide benzoïque. — Sur la transformation du toluène en acide benzoïque et acide toluïque. — Sur la dissociation. — Sur l'alcool anisique et deux bases oxygénées qui en dérivent. — Sur un nouvel acide homologue de l'acide anisique. — Sur l'acide toluïque préparé par le cyanure de benzyne. — Sur la comparaison de la benzine obtenue de l'acide salicylique et de l'acide benzoïque. — Sur l'acide alpha-toluïque et sur les aldéhydes correspondantes. — Sur les acides isomères. — Décomposition de l'acide salicylique par la baryte caustique. — Sur la série toluïque. — Sur les amides cyaniques (en commun avec M. Cloëz). — Sur les radicaux des alcools benzoïque, cuminique et anisique. — Application à la chimie de la théorie d'Ampère et d'Avogadro sur la constitution des corps gazeux. — Sur les amines de l'acide benzylique. — Sur le toluène monobromé. — Action des chlorures de cyanogène sur l'alcool benzoïque. — Sur les formules de constitution. — Sur la monobenzylurée. — Sur la santonine (en commun avec M. Sestini).

## CARON.

Du magnésium, de sa préparation et de sa volatilisation (avec M. H. Deville). — Mémoire sur le silicium et les siliciures métalliques (avec M. H. Deville). — Préparation du silicium cristallisé au moyen du zinc. — Mémoire sur la fabrication des bouches à feu en acier fondu. — Sur un nouveau mode de production à l'état cristallisé, d'un certain nombre d'espèces chimiques et minéralogiques (avec M. H. Deville). — Sur l'apatite, la wagnérite et quelques espèces artificielles de phosphates (avec M. H. Deville). — Mémoire sur la réduction des chlorures de baryum, de strontium et de calcium par le sodium. — Sur un nouveau mode de préparation du calcium. — Sur la cémentation du fer. — Sur l'analyse et la constitution chimique des fontes et aciers. — Recherches sur la composition de l'acier. — Théorie nouvelle de la cémentation. — Nouveau procédé de cémentation. — Cémentation par l'hydrogène carboné. — Etudes sur l'acier (effets du martelage et de la trempe sur la nature du charbon). — Etudes sur l'acier (effets de la trempe sur les propriétés physiques). — Etudes sur l'acier (effets du manganèse sur les fontes phosphorées, siliciées, sulfurées). — Etudes sur l'acier (de l'expulsion du phosphore des fontes). — De l'influence du manganèse dans la métallurgie du fer. — Des effets produits par l'introduction des métaux du wolfram dans la fabrication du bronze, de la fonte et de l'acier. — Sur l'élimination du phosphore des fontes. — Note sur les moyens à employer pour empêcher la corrosion des blindages en fer des navires cuirassés. — De l'influence des flux sur la composition des fontes manganésifères. — De la cémentation du fer par l'oxyde de carbone. — De l'action de l'oxyde de carbone sur le fer. — De la cémentation du fer par le graphite de cornue à gaz. — Sur la cémentation du fer par le charbon au contact. — Mémoire sur l'acier au point de vue chimique et industriel (couronné par l'Académie royale de Belgique). — Sur la présence du niobium et du tantale dans un minerai d'étain de Montebas (Creuse). — Sur les soufflures de l'acier. — Emploi de la magnésie comme matière réfractaire. — De l'absorption de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone par le cuivre en fusion. — De l'emploi du fluorure de calcium pour l'épuration des minerais de fer phosphoreux.

## CAVENTOU (EUG.).

Sur la présence de l'arsenic dans quelques eaux naturelles. — Recherches chimiques sur l'écorce de cal-cedra. — Sur les eaux du Frayssac, de la vallée de Crausac. — Du carapa touloucouma. — Sur les bromures d'éthyle bromés, transformation de l'alcool en glycol. — Sur un isomère du bromure de butylène. — Sur un nouvel hydrogène carboné de la série  $C_nH_{2n-2}$  et de ses combinaisons avec le brome. — De l'action du permanganate de potasse sur la cinchonine. — Sur l'iodomercure cuivreux (en commun avec M. E. Willin).

## CHANCEL (G.).

De l'action de l'ammoniaque sur l'éther butyrique. — Sur la butyrone. — Sur les produits de la distillation sèche du butyrate de chaux. — Théorie de la formation et de la constitution des produits pyrogénés. — Recherches sur l'acide valérique. — Sur la formation artificielle d'alcaloïdes oxygénés. — Sur les produits de la distillation sèche du benzoate de chaux. — Considérations sur les systèmes cristallins. — Sur la série benzoïque et ses dérivés. — Sur les composés nitrogenés de la série benzoïque. — Sur l'acide carbanilique et les carbanilates. — Sur les éthers carbaniliques de l'alcool et du méthylène. — Sur l'éthérification et sur une nouvelle classe d'éthers. — Recherches sur de nouvelles combinaisons organiques. — Sur l'alcool propionique. — Sur la sublimation du soufre et sur l'essai des fleurs de soufre. — Sur quelques réac-

tions nouvelles de l'oxyde de chrome. — De l'emploi des hyposulfites dans l'analyse. — Sur la séparation de la magnésie d'avec les alcalis. — Sur la séparation et le dosage de l'acide phosphorique. — Sur les réactions et la génération des acides de la série thionique (en commun avec M. Diacon). — Sur la constitution des composés organiques, (en commun avec Gerhardt). — Sur les combinaisons de l'acide-sulfurique avec les matières organiques (en commun avec Gerhardt). — Sur les métacétonitrates et sur un nouveau procédé de préparation des nitriles (en commun avec Laurent). — Action de l'acide nitrique sur la butyrene (en commun avec Laurent). — Production artificielle d'un alcaloïde oxygéné, et sur un nouveau carbure d'hydrogène (en commun avec Laurent). — Sur la composition chimique de l'aérolithe de Montrejeau tombé le 9 décembre 1858 (en commun avec M. Moitessier). — Séparation de l'argent du plomb. — Sur la séparation de l'alumine d'avec le sesquioxyde de chrome, de la magnésie d'avec les alcalis. — Sur le dosage du nickel et du cobalt. — De l'influence du plâtrage sur la composition des vins. — Recherches sur l'alcool propylique de fermentation et sur les éthers de cet alcool. — Sur la gomme de vin et son influence dans la détermination du glucose. — Sur les matières colorantes employées pour falsifier les vins. — Sur les acides nitrogenés dérivés des acétones.

### CHEVREUL (E.).

Examen chimique des os fossiles trouvés dans le département d'Eure-et-Loir. — De l'action de l'acide nitrique sur le liège. — Expériences chimiques sur l'indigo. — Sur le bois de Brésil et de Campêche. — Sur les urines de chameau et de cheval et sur l'acide urique des excréments d'oiseaux. — Analyse de l'*Isatis tinctoria* et de l'*Indigofera anil*. — Analyse d'une hornblende schisteuse. — Sur le pastel. — Sur l'amer. — Sur les substances amères formées par la réaction de l'acide nitrique sur l'indigo. — Sur des substances précipitant la gélatine formées par la réaction de l'acide nitrique sur plusieurs substances végétales. — Sur différents composés formés par la réaction de l'acide sulfurique sur le camphre. — Sur l'influence de l'oxydation dans les combinaisons des oxydes d'étain avec la couleur du campêche. — Sur le bois de campêche et sur la nature de son principe colorant. — Sur le cartilage du *Squalus peregrinus*. — Sur la liqueur contenue dans les cavités intervertébrales du *Squalus peregrinus*. — Analyse du mispickel. — Sur un phénomène que présentent la baryte et la strontiane lorsqu'elles se combinent rapidement au gaz muriatique. — Sur la production de l'oxyde brun de plomb. — Sur le sulfate de cuivre. — Sur la préparation de l'indigo. — Sur les nitrates et nitrites de plomb. — Recherches sur les corps gras et leur combinaison avec les alcalis. — Sur le tournesol. — Sur les hydrochlorates. — Sur l'analyse des matières végétales et le liège en particulier. — Sur le sucre de diabète. — Sur la saponification. — Sur les changements de couleur que présente le caméléon minéral. — Sur l'acide ellagique. — Sur la zircone. — De l'influence que l'eau exerce sur plusieurs substances azotées solides. — Faits pour servir à l'histoire du beurre de vache. — Sur les différences que l'on observe dans les savons sous le rapport de leur dureté, de leur odeur, et sur un nouveau groupe d'acides organiques. — Des différentes manières dont les corps agissent sur les organes du goût. — Sur la présence de la cholestérine dans la bile de l'homme. — Examen chimique de deux échantillons du sol de la caverne de Kuyloch. — De l'action simultanée de l'oxygène gazeux et des alcalis sur un grand nombre de substances organiques. — Sur les matières grasses de la laine. — Sur l'influence optique que peuvent avoir l'un sur l'autre deux objets colorés, quand on les voit simultanément, et de la nécessité de prendre dans l'art de la teinture cette influence en considération pour juger des couleurs. — Examen chimique d'un sable fertilisant. — Sur le bouillon de la Compagnie hollandaise. — Sur une classe particulière de mouvements musculaires. — Examen d'un caractère optique à l'aide duquel on reconnaît immédiatement, suivant M. Biot, les sucres végétaux qui peuvent donner un sucre analogue au sucre de canne, et ceux qui ne peuvent donner que du sucre semblable au sucre de

raison. — Recherches sur la teinture. — Considérations générales et inductions relatives à la matière des êtres vivants. — De la nature et de la cause des taches qui se produisent sur des étoffes de laine pendant que l'on fixe, au moyen de la vapeur, les matières colorantes qu'on y a imprimées. — Sur l'épizootie qui a frappé les vaches de Paris pendant l'hiver de 1838 à 1839. — De la matière grasse de la laine et théorie du désuintage. — Quantité d'air nécessaire à la respiration d'un cheval. — Sur les perfectionnements apportés à la métallurgie du fer depuis trente ans. — Sur l'emploi du caoutchouc comme moyen de fermeture pour les vases destinés à conserver le vide. — Sur l'acidité du tungstène et de l'uranium quand ils sont saturés d'oxygène. — Influence de la chaleur sèche sur l'analyse immédiate. — Nouveaux principes azotés contenus dans la chair musculaire. — Sur la présence du plomb dans divers produits artificiels. — Sur la théorie des effets optiques que présentent les étoffes de soie. — Sur plusieurs réactions chimiques qui intéressent l'hygiène publique des cités peuplées. — Sur la poudre à canon. — Rapports de l'agriculture avec les autres connaissances humaines. — Exposé d'un moyen de définir et de nommer les couleurs d'après une méthode rationnelle et expérimentale. — Examen comparatif d'une cochenille récoltée en 1845 à la pépinière centrale d'Alger, et d'une cochenille dite « zaccatilla » du commerce. — Analyses de concrétions trouvées dans les vaisseaux urinaires d'un rein de bœuf. — Recherches chimiques sur plusieurs objets d'archéologie trouvés dans le département de la Vendée. — Sur l'action de la lumière sur le bleu de Prusse. — Considérations sur la reproduction, par les procédés de M. Niepce de Saint-Victor, des images gravées, dessinées ou imprimées. — Recherches expérimentales sur la peinture à l'huile. — Sur une cochenille indigène du midi de la France. — Considérations sur la photographie au point de vue abstrait. — Esthétique des couleurs. — Sur une production de fer sulfuré sous le pavé des villes. — Sur la nature du suint de mouton. — Sur la composition des statuettes de bronze trouvées au Sérapéum par M. Mariette. — Réflexions sur la matière brune appelée ulmine. — Différence qui distingue l'analyse minérale de l'analyse organique immédiate. — Considérations sur le soufre au point de vue de la composition des corps vivants. — Sur quelques expériences de contraste simultané des couleurs. — Sur la couleur du sang de chèvre exposé au contact des gaz atmosphérique, oxygène, azote et acide carbonique. — De l'action chimique de la lumière sur les corps. — Sur quelques propriétés de l'oxalate de chaux. — Décomposition de l'oxalate de chaux par l'azotate d'argent et quelques considérations sur les dissolvants, eu égard aux sels principalement. — Considérations sur la neutralité des saveurs et des odeurs, et sur la neutralité chimique en général. — Sur la chimie agricole. — Sur les étoffes de soie teintées avec la fuchsine, et réflexions sur le commerce des étoffes de couleur. — Recherches expérimentales propres à établir la théorie de la teinture. — Découverte de l'acide butyrique dans le fruit du gingko biloba. — Sur les vitraux peints et la vision des objets colorés. — Sur une variété de trapp et son analyse (en commun avec M. Lametherie). — Sur la décomposition du sulfure hydrogéné de baryte (en commun avec M. Robiquet). — Sur l'asparagine (en commun avec M. Sérullas). — Analyse de quatre variétés de trapps compacts (en commun avec Vauquelin). — Sur les phénomènes d'affinités capillaires. — Sur le guano. — Sur la combinaison du chlorhydrate d'ammoniaque avec les chlorures de potassium et de sodium. — Sur les pirouettes complémentaires. — Sur la vision des couleurs.

## CLERMONT (P. DE).

Sur la préparation de quelques éthers. — Mémoire sur les éthers phosphoriques. — Sur le glycol octylique. — Sur un nouvel alcool isomérique avec l'alcool caprylique. — Remarques sur le sulfure d'allyle. — Sur l'acétochlorhydrine de l'octylglycol. — Sur l'acide pyruvique (en commun avec M. R. Silva). — Sur la sulfophénylurée. — Sur l'acide acétylper-sulfocyanique. — Nouvelles urées sulfurées (en commun avec M. Wehrlin). — Action des sulfocyanates alcalins sur les chlorhydrates des alcalis de la série grasse. — Sur l'oxydation des sulfures métalliques (en commun avec M. Guillot).

— Dissociation des sels ammoniacaux en présence des sulfures métalliques (en commun avec M. Guillot). — Sur la formation de l'aurine (en commun avec M. Frommel). — Sur une nouvelle méthode de séparation de l'arsenic des autres métaux (en commun avec M. Frommel). — Sur la valeur de la magnésie comme antidote de l'acide arsénieux (en commun avec M. Frommel).

## CLOËZ.

*Chimie minérale* : Mémoire sur un nouveau genre de sels obtenus par l'action de l'hydrogène sulfuré sur les arsénites. — Sur le chlorosulfure d'antimoine. — Recherches expérimentales sur la nitrification. — Recherches sur la nitrification et considérations générales sur le rôle des nitrates dans la végétation. — Recherche de l'iode libre dans l'air atmosphérique. — Faits relatifs aux divers états du soufre séparé de ses combinaisons. — Production d'acide nitrique et de nitrates par l'action du permanganate de potasse sur les matières organiques azotées. — Présence de l'acide nitrique et des composés nitreux oxygénés dans l'air atmosphérique. — Action de la lumière sur le papier ozonométrique ioduro-amidonné. — Emploi de ce papier comme réactif de l'ozone. — Sur l'origine de l'ozone atmosphérique. — Etat de l'oxygène dégagé par les plantes. — Acide séléniosulfurique. — Cristallisation de l'or et des métaux de la famille du platine. — Nouveau mode de traitement du speiss et du kupfernickel. — Production artificielle du natron par l'action du carbonate de magnésie sur le chlorure de sodium.

*Chimie organique* : Mémoire sur l'éther chloroformique de l'alcool et sur les produits qui en dérivent. — Note sur l'acide dithiophosphovinique. — Sur l'éther dithiophosphorique. — Note sur la préparation de l'acide formique. — Sur la cyanamide. — Sur les amides cyaniques obtenues par l'action du chlorure de cyanogène sur les bases organiques. — Nouveau groupe de bases volatiles dérivées de la liqueur des Hollandais. — Sur la constitution des bases éthyliques. — Nouvel acide extrait des eaux mères du fulminate de mercure. — Nouvelle série de produits étherés obtenus par l'action du chlorure de cyanogène sur l'alcool sodé, cyanétholinc. — Recherches sur les éthers cyaniques et sur leurs isomères. — Nouveaux modes de formation de l'éther carbamique ou uréthane. — Produits de l'action du chlore et du brome sur l'esprit de bois. — Action du chlore et du brome sur l'éther citrique, les citrates alcalins, l'éther méthylacétique. — Etude d'un nouvel acide produit par l'action du permanganate de potasse sur la nitrobenzine du commerce. — Acide thiobenzoïque. — Cyaphénine. — Cyanéthine. — Sur un produit cristallisé obtenu par l'action du brome sur les liquides condensés du gaz de boghead. — Expériences sur la production de l'oxyde de carbone par l'action de l'oxygène sur le pyrogallate de potasse. — Note sur l'huile essentielle de capucine. — Examen chimique de l'huile volatile de muscades. — Hédérane. — Acide hédérique. — Recherches sur le pollen. — Sur les matières colorantes des fleurs. — Expériences et observations sur les matières grasses d'origine végétale. — Recherches sur la composition chimique du vert de Chine. — Examen des feuilles d'*Eucalyptus globulus*. — Etude chimique de l'eucalyptol. — Etude des produits formés par l'action des acides sur la fonte et l'acier. — Sur la matière grasse de la graine de l'arbre à l'huile de la Chine. — Sur l'huile d'*Elaeococca* et sur sa modification solide produite par l'action de la lumière. — Mémoire sur les modifications de l'acide éléodimargarique, produites par la lumière et par la chaleur. — Sur les hydrocarbures produits par l'action des acides sur la fonte et le ferro-manganèse.

*Chimie analytique* : Note sur l'emploi du chloroforme comme dissolvant dans l'analyse immédiate organique. — Nouveau mode de séparation du cobalt du manganèse. — Description d'un appareil à lavage continu. — Nouvel appareil à combustion pour l'analyse élémentaire des substances organiques. — Emploi de l'acide tungstique pour l'analyse élémentaire des sels organiques à base de potasse, de soude, de baryte, etc. — Proportion relative des alcalis dans les cendres des plantes. — Composition comparée du salin du suint de mouton et de la sueur humaine. — Sur le rapport existant



entre la quantité d'huile contenue dans les graines et celle qu'on en retire par la pression. — Analyse chimique de la pierre météorique d'Orgueil. — Emploi du permanganate de potasse comme agent d'oxydation pour le dosage du soufre de la poudre et des composés organiques sulfurés. — Analyse de la coquille de la Lingule. — Existence des acides choléique et hippurique dans les capsules surrénales des animaux herbivores. — Sur la présence du chlore et du soufre dans le caoutchouc naturel. — Recherche du sucre dans les liquides animaux contenant du sel marin. — Sur la présence normale du cuivre dans le sang des animaux sauvages herbivores.

*Chimie appliquée* : Recherches expérimentales sur la végétation des plantes submergées. — Composition du gaz exhalé par les plantes aquatiques exposées au soleil. — Expériences sur la décomposition de l'acide carbonique par les feuilles diversement colorées. — Assimilation de l'azote des plantes. — Sur le rôle des nitrates dans la végétation. — Mémoire sur la culture d'une nouvelle plante oléagineuse dans les terrains incultes des bords de la mer. — Observations sur les propriétés vénéneuses que présente l'humeur lactescente sécrétée par les pustules cutanées du crapaud et de la salamandre terrestre. — Sur les propriétés toxiques du sulfure de carbone et sur l'emploi de ce liquide pour la destruction des rats et des animaux nuisibles qui se terrent. — Nouveau mode de blanchiment des os et de l'ivoire.

## CORENWINDER.

*Chimie pure* : Note sur la préparation de l'azote. — Mémoire sur les combinaisons définies de l'iode et du phosphore. — Recherches sur les combinaisons définies du chlore et du brome avec le phosphore. — Mémoire sur la production directe des hydracides à l'aide des corps poreux. — Nouvelles recherches sur les combinaisons qui s'opèrent à l'aide des corps poreux. — Procédé nouveau pour déterminer la valeur industrielle du noir animal. — Sur la prise en charge de la régie dans les fabriques de sucre indigène. — Recherches chimiques sur la betterave. — Recherches sur la composition des substances alimentaires destinées au bétail (en collaboration avec M. Dufau). — Recherches chimiques sur la composition du lait de vache, avant et après la parturition. — Mémoire sur la production du gaz acide carbonique par le sol, les matières organiques et les engrais. — Expériences sur la puissance fertilisante des tourteaux indigènes et exotiques. — Recherches chimiques sur la betterave (plusieurs mémoires). — Le phosphate de chaux dans la culture des terres fertiles. — Recherches sur les substances alimentaires destinées au bétail. — Étude sur les résidus des industries rurales. — Expériences sur la culture des betteraves. — Station agronomique. — Bulletin des analyses (1 à 103). — Les engrais chimiques et la betterave (en collaboration avec M. H. Woussen). — Influence de l'effeuillage des betteraves. — Recherches sur l'acide phosphorique des terres arables (en collaboration avec M. Contamine). — Mémoire sur la culture du lin. — Culture et conservation du navet. — Considérations sur l'emploi de l'engrais Namand en agriculture. — Culture des betteraves à l'aide des engrais chimiques. — Recherches sur l'assimilation du carbone par les feuilles des végétaux. — Recherches chimiques sur la végétation. — Observations sur les feuilles colorées. — Les feuilles des plantes exhalent-elles de l'oxyde de carbone? — Sur le rôle des racines des végétaux. — Recherches sur les fonctions nocturnes des feuilles des végétaux. — Étude sur les fonctions et la composition chimique des feuilles des arbres. — Origine du carbone dans les végétaux. — De l'influence des feuilles sur la production du sucre dans les betteraves (en collaboration avec M. Contamine). — Étude sur la migration du phosphore dans la nature. — La mer des Sargasses. — L'arachide, son fruit; l'huile et le tourteau qu'on en retire. — Analyse de la châtaigne du Brésil (*Bertholletia excelsa*). — De la soude dans les végétaux. — La noix de Bancoul (*Aleurites triloba*). — Études comparatives sur les blés indigènes et exotiques. — La banane, la patate. — Le panais (en collaboration avec M. Contamine).

## CRAFTS (J. M.).

Sur le sulfure d'éthylène et une combinaison qu'il forme avec le brome. — Trois mémoires sur le sulfure d'éthylène. — Action du brome et de l'acide bromhydrique sur l'acétate d'éthyle. — Action du sulfure de potassium sur le bromure d'éthylène. — Sur quelques nouvelles combinaisons organiques du silicium et sur le poids atomique de cet élément. — Action des alcools sur les éthers composés. — Sur la production de l'éther mixte éthylamylique et sur l'éthérification (en commun avec M. C. Friedel). — Sur les éthers des acides de l'arsenic. — Sur le silicium-méthyle et sur les éthers méthylsiliciques. — Sur un alcool nouveau dans lequel une partie du carbone est remplacée par du silicium (en commun avec M. Friedel). — Méthode générale de synthèses d'hydrocarbures, d'acétones, etc. — Synthèse de l'acide benzoïque et de la benzo-phénone (en commun avec MM. Friedel et Ador). — Action de l'oxychlorure de carbone sur le toluène en présence du chlorure d'aluminium (en commun avec M. Ador). — Fixation directe de l'oxygène et du soufre sur la benzine et le toluène (en commun avec M. Friedel). — Fixation directe de l'acide carbonique, de l'acide sulfureux, de l'anhydride phthalique sur la benzine; synthèse de l'acide benzoïque de l'hydrure de sulfo-phényle et de l'acide benzoyle-benzoïque (en commun avec M. Friedel). — Dérivés du durol (en commun avec MM. Friedel et Ador). — Action de l'anhydride phthalique sur la naphthaline en présence du chlorure d'aluminium (en commun avec M. Ador). — Sur la densité du chlore à haute température.

## CROOKES (W.).

Sur les sélénocyanures. — Sur le thallium. — Séparation du thallium avec le bismuth, le cuivre, le cadmium et le fer. — Extraction du thallium des pyrites grillées. — Présence du thallium dans l'acide chlorhydrique ordinaire. — Sur le spectre du thallium. — Sur la séparation de l'or de sa gangue. — Sur la production des basses températures. — Sur la cristallisation de la glycérine. — Sur la cristallisation du fer. — Sur le radiomètre.

## DEBRAY.

Mémoire sur le glucinium et sur ses composés. — Note sur les alliages d'aluminium (bronze d'aluminium). — De l'action exercée par le mélange d'un corps oxydant et d'un corps réducteur sur les métaux et les oxydes. — Note sur la cristallisation du soufre dans le sulfure de carbone. — Recherches sur le molybdène. — Sur la production de l'azurite. — Mémoires sur les phosphates et les arsénates cristallisés. — Sur la production de quelques oxydes cristallisés. — Sur la production de l'acide tungstique et de quelques tungstates cristallisés. — Action du bioxyde de baryum sur le bioxyde d'azote. — Production des azotites. — Sur le dimorphisme des acides arsénieux et antimonieux. — Deuxième mémoire sur les phosphates et les arsénates cristallisés. — Note sur les chlorures de tungstène. — Note sur l'acide phosphomolybdique et les phosphomolybdates. — Note sur les sous-sulfates d'alumine. — Notice sur la production de l'atacamite (oxychlorure de cuivre cristallisé). — Recherches sur la dissociation (carbonate de chaux). — Recherches sur la dissociation (efflorescence). — Recherches sur les combinaisons de l'acide phosphorique et de l'acide molybdique. — Sur la formule de l'acide molybdique et l'équivalent du molybdène. — Sur la densité de vapeur du calomel. — Note sur la décomposition des sels de sesquioxyde de fer. — Note sur le chlorure d'or. — Sur l'essai d'argent contenant du mercure. — Note sur la solubilité du chlorure, de l'iodure et du bromure d'argent, dans les sels de mercure. — Note sur le pourpre de Cassius. — Note sur la dissociation de l'oxyde rouge de mercure. — Sur les combinaisons de l'acide arsénique et de l'acide molybdique. — Sur la dissociation des sels hydratés. — Sur la présence du sélénium dans l'argent d'affinage. —

Note sur la dissociation de la vapeur du calomel. — Dissociation des oxydes de la famille du platine (en commun avec M. Sainte-Claire Deville). — Sur l'emploi de la lumière de Drummond et sur la projection des raies brillantes des flammes colorées par les métaux. — Nouveau composé de palladium (en commun avec M. Sainte-Claire Deville).

*Mémoires publiés en commun avec M. H. Sainte-Claire Deville :* Du platine et des métaux qui l'accompagnent. — Métallurgie du platine et des métaux qui l'accompagnent. — Sur la présence de l'acide azotique dans les manganèses naturels. — Sur la fusion et le moulage du platine. — Note sur la fabrication économique de l'oxygène. — Sur une nouvelle propriété du rhodium métallique. — Du ruthénium et de ses composés oxygénés. — De la densité du platine et de l'iridium purs et de leurs alliages. — De la décomposition de l'eau par le platine. — Sur l'osmium. — Sur les propriétés physiques et chimiques du ruthénium.

#### DEHÉRAIN (P. P.).

Sur l'assimilation des substances minérales par les plantes. — Assimilation des sels de soude. — Sur l'évaporation de l'eau et la décomposition de l'acide carbonique par les feuilles. — Sur l'évaporation de l'eau et la décomposition de l'acide carbonique par les feuilles, sous l'influence de divers rayons d'égale intensité. — Sur la décomposition de l'acide carbonique par des feuilles éclairées par des lumières artificielles (en commun avec M. Maquenne). — Sur les métamorphoses et les migrations des principes immédiats dans les végétaux herbacés. — Recherches sur le développement de l'avoine (en commun avec M. Nantier). — Recherches sur la germination (en commun avec M. Landrin). — Sur l'absorption d'oxygène et l'émission d'acide carbonique par des feuilles maintenues dans l'obscurité (en commun avec M. Moissan). — Recherches sur les betteraves à sucre (en commun avec M. Fremy, trois mémoires). — Recherches sur la respiration des racines (en commun avec M. Vesque). — Recherches sur l'emploi agricole des phosphates. — Recherches sur l'emploi agricole des sels de potasse. — Recherches sur le plâtrage des terres arables. — Sur l'atmosphère des eaux marécageuses. — Sur l'intervention de l'azote atmosphérique dans la végétation. — Cultures du champ d'expériences de Grignon en 1875-76-77-78-79. — Sur la composition du sol des diverses parcelles du champ d'expériences de Grignon (en commun avec M. Nantier). — Sur l'état de l'acide phosphorique dans le sol du champ d'expériences de Grignon (en commun avec M. Meyer). — Recherches sur les chlorures. — De l'action de l'ammoniac sur les chlorures. — Sur l'action dépolarisante de l'eau oxygénée (en commun avec M. W. de Fonvielle). — Sur l'électrolyse d'un mélange d'alcool et d'acide azotique (en commun avec M. Ch. d'Almeida).

#### DEMARÇAY (E.).

Action du chlorure de titane sur les éthers organiques. — Sur l'essence de camomille. — Dérivés chlorés de quelques acides de la série grasse. — Sur l'acide acétylacétique. — Synthèse de l'acide citraconique. — Sur les acides tétrique et oxytétrique. — Sur les carbures qui prennent naissance dans la distillation des acides gras bruts (en commun avec M. Cahours). — Action de l'acide oxalique sec sur les alcools primaires, secondaires et tertiaires (en commun avec M. Cahours). — Sur les stanbutyles et les stannamyles (en commun avec M. Cahours). — Sur les acides qui prennent naissance dans la distillation des corps gras bruts (en commun avec M. Cahours).

#### DESSAIGNES (V.).

Recherches sur l'acide hippurique, l'acide benzoïque et le sucre de gélatine. — Sur la transformation de l'acide malique en acide succinique. — Sur la formation de l'acide succinique par l'oxydation de l'acide butyrique, de l'acide aspartique avec le bimalate

d'ammoniaque. — Sur un acide nouveau dérivé de l'acide valérianique. — Sur une matière sucrée trouvée dans le gland du chêne. — De la présence de la propylamine dans le vulvaire. — Régénération de la mannite, de la quercite, aux dépens de la nitromannite, de la nitroquercite. — Sur les combinaisons de quelques amides. — Sur deux nouveaux acides résultant des réactions de l'acide nitrotartrique. — Sur la régénération de l'acide hippurique. — Sur les acides contenus dans quelques champignons. — Sur les dérivés de l'acide nitrotartrique. — Sur quelques produits de transformation de la créatine. — Sur la méthyluramine. — Sur deux acides nouveaux dérivés de la sorbine. — Sur l'acide tartrique inactif.

## DITTE (A.).

Sur l'acide iodique et ses principaux composés métalliques. — Chaleur de combustion du magnésium et du zinc. — De l'influence qu'exerce la calcination de quelques oxydes sur la chaleur dégagée pendant leur combinaison. — Influence qu'exerce la cristallisation de l'oxyde de cadmium sur la chaleur dégagée pendant sa combinaison. — Sur les spectres du soufre, du sélénium et du tellure. — Sur les spectres des corps appartenant aux familles de l'azote et du chlore. — Sur la volatilisation apparente du sélénium et du tellure et sur la dissociation de leurs combinaisons hydrogénées. — Production par voie sèche de quelques borates cristallisés. — Sur la décomposition de quelques sels par l'eau. — Dosage de l'acide borique. — Sur la solubilité du nitrate de soude et sa combinaison avec l'eau. — Action des hydracides sur l'acide sélénieux et sur l'acide tellureux. — Action du sulfate de chaux sur les sulfates alcalins. — Sur la séparation du fer, du chrome et de l'uranium. — Sur quelques propriétés du sulfure de cadmium, de l'acide borique et du chlorure de calcium. — Action des hydracides sur le sulfate de mercure. — Action de l'acide sulfurique sur les sels haloïdes de ce métal. — Action des azotates métalliques sur l'acide azotique monohydraté.

## DUMAS (JEAN-BAPTISTE).

Sur les combinaisons du phosphore, et particulièrement sur celles de ce corps avec l'hydrogène. — Sur la lumière qui se développe au moment où l'acide borique se sépare en fragments. — Sur une nouvelle méthode de préparation du gaz oxyde de carbone. — Sur quelques points de la théorie atomistique. — Sur l'influence qu'exerce l'électricité développée par le contact des métaux, sur les dépôts de carbonate de chaux dans les tuyaux de plomb. — Sur quelques propriétés du soufre. — Sur la théorie de la génération. — Sur une variété de sel gemme qui décrépète au contact de l'eau. — Sur l'oxamide. — Sur la composition chimique des verres employés dans les arts. — Sur l'or fulminant. — Sur la théorie des chlorures. — Sur la composition de l'urée. — Sur la densité de l'hydrogène arsénié et celle du chlorure de titane. — Sur les procédés de l'analyse organique. — Sur l'isomérie. — Sur la liqueur des Hollandais. — Sur diverses combinaisons de l'hydrogène carboué. — Sur les chlorures de soufre. — Sur l'esprit pyroacétique. — Sur la densité de vapeur du phosphore. — Sur la composition du minium. — Sur la densité de vapeur de quelques corps simples. — Sur les combinaisons de l'hydrogène et du carbone. — Sur les substances végétales qui se rapprochent du camphre et sur quelques huiles essentielles. — Sur la composition de l'acide pyrocétrique. — Sur les camphres artificiels des essences de térébenthine et de citron. — Sur la composition de l'huile extraite de l'eau-de-vie de pommes de terre. — Détermination du nombre d'atomes qu'une matière organique renferme. — Sur l'action du chlore sur l'alcool. — Sur la nature de l'indigo. — Acide produit par l'action du chlore sur l'acide acétique. — Sur l'huile essentielle des fleurs de *Spiræa ulmaria*. — Sur la constitution de quelques corps organiques et sur la théorie des substitutions. — Sur les types chimiques. — Sur la composition de la cérosie. — Sur la composition de l'eau. — Loi de composition des principaux acides gras. — Sur la constitution du lait des carnivores. — Sur les liquides de l'économie animale. — Sur le sang. — Sur

la conversion de l'hydrogène sulfuré en acide sulfurique. — Sur la xyloïdine. — Sur le transport du phosphate de chaux dans les êtres organisés. — Action de l'acide phosphorique anhydre sur les sels ammoniacaux. — Sur le protoxyde d'azote liquide. — Sur les équivalents des corps simples. — Sur la formation de l'éther sulfurique. — Sur les éthers composés (en commun avec M. Boullay). — Sur la véritable constitution de l'air atmosphérique (en commun avec M. Boussingault). — Sur l'engraissement des bestiaux et la formation du lait (en commun avec MM. Boussingault et Payen). — Sur les matières azotées neutres de l'organisation (en commun avec M. Cahours). — Sur la production de la cire des abeilles (en commun avec M. H. Milne Edwards). — Sur les aurides. — Sur l'identité des acides métacétonique et butyroacétique (en commun avec MM. Leblanc et Malaguti). — Sur la constitution de quelques acides (en commun avec M. J. Liebig). — Sur l'huile de canelle, l'acide hippurique et l'acide sébacique. — Sur un hydrate d'essence de térébenthine. — Sur un nouvel alcool et ses dérivés. — Sur l'esprit de bois et sur les divers composés éthers qui en proviennent. — Sur l'hydrate de méthylène. — Sur un nouveau carbure d'hydrogène et sur une nouvelle série de combinaisons étherées. — Sur la nature de l'éthyl. — Sur le carbométhylate de baryle. — Sur la nature du camphre ordinaire. — Sur les carbovinates de potasse (en commun avec M. Eug. Péligot). — Sur la composition élémentaire et sur quelques propriétés caractéristiques des bases salifiables organiques (en commun avec M. J. Pelletier). — Sur l'huile essentielle de moutarde noire (en commun avec J. Pelouze). — Sur le sang et son action dans les phénomènes de la vie. — Sur les phénomènes qui accompagnent la contraction de la fibre musculaire. — Sur la génération (en commun avec M. J. L. Prévost). — Sur l'action des alcools sur les alcalis. — Sur le véritable poids atomique du carbone (en commun avec M. J. S. Stas). — Considérations sur la décomposition probable de certains corps simples. — Sur la constitution du lait et du sang. — Recherches sur la fermentation alcoolique. — Sur l'action exercée à la température rouge par le charbon et par le fer sur l'acide carbonique. — Sur l'action que le plomb exerce sur l'eau. — Sur l'emploi des sulfocarbonates alcalins contre le phylloxera. — Sur la densité probable de l'oxygène liquide. — Sur la présence de l'oxygène dans l'argent métallique.

## ÉTARD.

Action de l'acide chlorochromique sur les hydrocarbures. — Production des aldéhydes anisique, benzoïque, cuminique et de quelques quinones. — Sur quelques nouveaux sulfates doubles de manganèse et de fer, de manganèse et d'aluminium, de manganèse et de chrome. — Recherches sur les chromates. — Nouvelle préparation des azotites alcalins. — Action de l'acide cyanhydrique sur les sulfites. — Sur les sels doubles formés par les sulfates et les chromates. — Nouvelle préparation de l'amylène. — Recherches sur la nicotine (en commun avec M. Cahours).

## FAVRE (P. A.).

Sur l'équivalent du zinc. — Sur les carbonates de cuivre. — Analyse des carbonates ammoniacaux de zinc et de magnésie. — Sur la mannite et l'acide lactique. — Sur la dessiccation des gaz. — Chaleur dégagée pendant les combinaisons chimiques. — Composition chimique de la sueur chez l'homme. — Recherches thermo-chimiques sur les combinaisons formées en proportions multiples. — Recherches thermiques sur les courants hydro-électriques. — Sur la condensation des gaz par les corps solides. — Sur l'équivalent mécanique de la chaleur. — Recherches sur l'affinité chimique (en commun avec M. Silberman). — Sur l'arragonite et le spath d'Islande (en commun avec M. Silberman). — Réduction partielle du bioxyde de cuivre par la chaleur et nouvel oxyde qui en résulte (en commun avec M. Maumené). — Recherches thermo-chimiques sur les mélanges. — Sur l'électrolyse. — Nouveau calorimètre à combustions vives. — Recherches sur la pile. — Sur le caractère métallique de l'hydrogène associé au palladium. — Recherches thermiques sur la dissociation cristalline (en commun avec

M. Valtou). — Recherches thermiques sur les dissolutions salines et sur l'hydrogène. — Sur l'électrolyse des carbonates et des bicarbonates alcalins. — Equivalent et transformation des forces chimiques.

### FOUQUÉ (F.).

Sur les phénomènes chimiques des volcans. — Exploration des principaux événements volcaniques de la Grèce. — Sur des relations qui existent entre la composition, la densité et le pouvoir réfringent des solutions salines. — Sur les phénomènes volcaniques observés à Santorin, à Terceira. — Nouveaux procédés d'analyse immédiate des rochers. — Sur les inclusions vitreuses renfermées dans les feldspaths. — Étude microscopique et analyse immédiate d'une ponce du Vésuve. — Sur les laves de Santorin. — Sur les laves des Dykes de Thera. — Reproduction artificielle de feldspaths (en commun avec M. Michel Lévy). — Production artificielle de la néphéline et de l'amphigène (en commun avec M. Michel Lévy).

### FRANKLAND (E.).

Sur l'isolement des radicaux organiques. — Sur une nouvelle série de corps organiques contenant des métaux et du phosphore. — De l'action de la lumière solaire sur l'iodure d'éthyle. — Améliorations apportées à la fabrication du gaz. — Sur la production des corps organiques en dehors de l'action vitale. — Recherches sur les composés organo-métalliques. — Sur une nouvelle série de composés dérivant de l'ammoniaque et des corps analogues. — Sur une nouvelle série d'acides organiques contenant de l'azote. — Sur le sodium éthyle et le potassium éthyle. — Sur quelques phénomènes se rapportant à la combustion dans l'air raréfié. — Sur la composition de l'air du Mont-Blanc. — Sur la raie bleue du spectre du lithium. — De l'influence de la pression atmosphérique sur quelques-uns des phénomènes de combustion. — Sur une nouvelle série de composés organiques contenant du bore. — Sur la synthèse de l'acide leucique. — Sur la constitution de l'acide métacétonique et de quelques autres corps qui s'y rapportent (en commun avec M. Kolbe). — Sur la cause physique de l'époque glaciaire. — Sur la combustion du fer dans l'oxygène comprimé. — Sur le magnésium. — Sur la constitution des acides des séries acétique, lactique et acrylique. — Sur l'origine du pouvoir musculaire. — Sur la combustion des gaz sous pression. — Sur la source de la lumière dans les flammes lumineuses. — Expériences sur les générations spontanées. — Nouvelle réaction pour la production des composés de zinc avec les radicaux alcooliques. — Action du zinc sur un mélange d'éther iodhydrique et oxalique. — Passage de la série lactique à la série acrylique. — Synthèses des éthers butyrique et caproïque, en partant de l'éther acétique (en commun avec M. Duppa). — Recherches sur les spectres des gaz appliquées à la constitution du soleil, des étoiles et des nébuleuses (en commun avec M. Lockyer).

### FREMY (E.).

*Chimie minérale* : Découverte de l'acide ferrique et des ferrates. — Sur un nouveau réactif précipitant les sels de soude, le méta-antimoniate de potasse. — Sur les stannates et les métastannates. — Polyatomicité de l'acide stannique. — Polyatomicité de l'acide antimonique. — Découverte de l'acide méta-antimonique. — Démonstration de l'acidité du peroxyde de plomb qui, depuis ce travail, a été appelé acide plombique. — Découverte des plombates cristallisés. — Minium hydraté produit par voie humide. — Recherches générales sur les acides métalliques; leur mode de formation. — Sur les métaux contenus dans la mine de platine. — Découverte de l'acide osmieux. — Découverte de l'oxyde de ruthénium cristallisé. — Production de l'oxyde de chrome cristallisé, par l'action du chlore sur le chromate de potasse. — Recherches sur l'or. — Aurates cristal.

lisés. — Sur les auro-sulfites; nouvelle classe de sels. — Influence de l'eau sur les propriétés électro-négatives des oxydes métalliques. — Influence de l'eau sur la constitution de certains sels qui se décomposent lorsqu'on les déshydrate. — Découverte d'une classe nouvelle de sels qui ont été nommés *sulfazotés* et qui sont produits par des acides formés d'oxygène, d'azote, d'hydrogène et de soufre. — Action des peroxydes alcalins sur les oxydes métalliques. — Recherches sur les fluorures; leur décomposition par la pile. — Production, au moyen du sulfure de carbone, d'une nouvelle classe de sulfures décomposables par l'eau, tels que les sulfures de silicium, de bore, d'aluminium, de magnésium, etc. — Production d'un hydrate de silice soluble dans l'eau, au moyen du sulfure de silicium. — Sur les silicates; polyatomicité de l'acide silicique : acide métasilicique. — Découverte de plusieurs bases appelées ammoniaco-cobaltiques, qui se forment dans l'action de l'ammoniaque sur les différents oxydes de cobalt. — Sur une nouvelle base ammoniaco-chromique qui se produit dans l'action de l'ammoniaque sur l'oxyde métachromique. — Recherches sur l'ozone, où les auteurs démontrent que ce corps est de l'oxygène allotropique (en commun avec M. E. Becquerel). — Sur la composition des fontes et des aciers. — Nouvelle théorie de l'aciération basée sur la combinaison du fer avec l'azote, le manganèse, le chrome, le tungstène, etc. — Sur les incertitudes de l'ozonométrie atmosphérique. — Sur un mode général de cristallisation des composés insolubles, en opérant les doubles décompositions à travers les membranes poreuses. — Sur la reproduction des sulfures naturels cristallisés, en décomposant, au rouge, les oxydes par le sulfure de carbone. — Sur la production de l'aventurine de Venise, en faisant agir l'oxyde de fer en intermédiaire sur un verre de cuivre (en commun avec M. Clémendot). — Sur l'irisation du verre imitant le verre trouvé dans les anciens tombeaux, en faisant agir à chaud et sous pression l'acide chlorhydrique sur le verre (en commun avec M. Clémendot). — Production artificielle et en masses considérables du corindon, du rubis, du saphir, en décomposant au rouge l'aluminate de plomb par la silice (en commun avec M. Feil). — Production de plusieurs silicates cristallisés (en commun avec M. Feil). — Réduction de l'acide azoteux par les métaux. — Production de l'azote et du protoxyde d'azote, dans la réaction de l'acide sulfureux sur l'acide azotique. — Application du mémoire précédent à la fabrication de l'acide sulfurique. — Théorie de la fabrication du verre. — Théorie de l'affinage du verre. — Sur la production de nouveaux sels de manganèse à base de peroxyde. — Sur le métal à canon.

*Chimie organique* : Sur un nouvel acide retiré de la saponine, l'acide esculiqué. — Sur la distillation de plusieurs substances organiques avec la chaux, tels que le sucre, l'amidon, les gommes, les résines, le camphre : découverte de plusieurs corps volatils. — Sur la saponification sulfurique : découverte de plusieurs acides gras nouveaux; production de deux carbures d'hydrogène nouveaux, l'élaène et l'oléène. — Modifications que la chaleur fait éprouver aux acides tartrique et paratartrique. — Premier exemple de la polyatomicité dans les acides organiques. — Sur la composition des baumes. — Découverte de l'acide cinnamique dans certains baumes. — Production de l'acide lactique par l'action des membranes animales. — Sur la composition chimique de la substance cérébrale. — Découverte, dans l'huile de palme, d'un acide gras nouveau, l'acide palmitique. — Sur la fermentation lactique (en collaboration avec M. Boutron). — Sur la composition des substances gélatineuses des végétaux (plusieurs mémoires). — Fermentation poétique. — Sur la fermentation sinapisique. — Sur la composition des gommes. — Expériences qui prouvent que la gomme arabique est un sel de chaux, et non un corps neutre, comme on le pensait. — Sur les corps hémioorganisés. — Sur les fermentations. — Sur la génération des ferments. — Sur la fermentation intracellulaire. — Les ferments sont engendrés par les organismes et ne viennent pas de l'extérieur. — Les ferments fonctionnent comme de véritables réactifs chimiques.

*Chimie appliquée à la physiologie végétale* : Sur la composition des tissus des végétaux. — Méthode générale permettant d'isoler et de doser tous les éléments qui constituent les tissus des végétaux les plus complexes. — Sur la cuticule; découverte de la cutose. — Découverte de la vasculose, qui existe en quantité considérable dans

les vaisseaux et dans les tissus ligneux. — Sur plusieurs sortes de celluloses. — Métacellulose, paracellulose. — Sur la composition chimique du latex. — Sur la maturation des fruits (en commun avec M. Decaisne). — Sur la chlorophylle (plusieurs mémoires). — Sur les matières colorantes des fleurs et sur le pollen (en collaboration avec M. Cloëz). — Influence des engrais sur la richesse en sucre des betteraves (plusieurs mémoires, en collaboration avec M. Dehérain). — Sur les corpuscules vitellins. — Sur les corpuscules aleuriques. — Sur les ressemblances des graines et des œufs, au point de vue de la composition chimique. — Sur la production artificielle de la biouille. — Sur la formation de la tourbe, des bitumes et des houilles. — Caractères distinctifs des combustibles fossiles. — Analyse des différents bois (en collaboration avec M. Terreil). — Nouvelles recherches sur les tissus ligneux (en collaboration avec M. Urbain).

*Chimie appliquée à la physiologie animale* : Sur la composition de la substance grasse cérébrale. — Sur la composition des os dans la série des animaux. — Sur la composition des os fossiles. — Sur la constitution des corpuscules osseux. — Sur les propriétés des différentes albumines. — Sur la composition des œufs dans la série des animaux (en commun avec Valenciennes). — Sur la composition chimique du cristallin dans la série des animaux (en commun avec Valenciennes). — Sur la composition des muscles. — Sur la substance grasse qui produit le saumonage des muscles de poissons. — Sur la substance qui colore le test des écrevisses. — Sur la substance organique qui existe dans les coquilles et dans les perles (en commun avec Valenciennes). — Sur la matière colorante des coquilles. — Sur la matière noire de la sèche. — Emploi de l'oséine dans l'alimentation, pendant le siège de Paris. — Sur la transformation en albumine de la fibrine nouvellement formée (en commun avec Magendie).

*Chimie appliquée à l'industrie* : Extraction de l'acide sulfurique du plâtre par la double action du sable et de la vapeur d'eau. — Production du chlore en décomposant l'acide chlorhydrique par l'air. — Saponification sulfurique appliquée à la fabrication des hougies stéariques. — Fabrication du papier de bois en employant les différents réactifs qui dissolvent la vasculose. — Conservation des tissus cellulotiques et des toiles au moyen de la liqueur ammoniac-cuivrique. — Production de l'aventurine (en commun avec M. Clémentot). — Désulfuration du coke par la vapeur d'eau. — Emploi des scories dans la fabrication de la fonte. — Emploi des bases alcalines et alcalino-terreuses dans la purification des fontes. — Emploi de l'oxyde de fer en excès dans l'affinage des fontes. — Production d'une fonte de première qualité au moyen de l'oxyde de fer provenant du grillage de la pyrite. — Production industrielle du manganèse. — Fabrication du protoxyde de manganèse destiné à la métallurgie, en décomposant le chlorure de manganèse qui se forme dans la préparation du chlore. — Petite chambre complémentaire placée à l'extrémité des chambres de plomb, dans la fabrication de l'acide sulfurique : cette chambre reçoit de l'air et de la vapeur d'eau ; elle est destinée à oxyder le bioxyde d'azote qui est perdu dans la fabrication actuelle. — Récolte du soufre qui se perd dans la fabrication du verre. — Production économique du silicate de soude, destiné à remplacer le sulfate de soude dans la fabrication du verre. — Recherches sur les ciments hydrauliques (plusieurs mémoires). — Production économique du carbonate de soude en petits cristaux. — Préparation économique de la soude caustique liquide. — Fabrication très simple de l'acide phosphorique destiné à l'enrichissement du superphosphate de chaux.

#### FRIEDEL.

Action du perchlorure de phosphore sur les acétones. — Action du chlorobromure de phosphore sur l'acétone. — Sur les acétones mixtes. — Électrolyse d'un mélange d'acétone et d'eau. — Transformation de l'hydrure de benzoyle en alcool benzylique et du valéral en alcool amylique. — Alcool isopropylique et pinacone. — Action du brome sur l'alcool isopropylique et sur l'iode d'isopropyle. — Nouveau mode de préparation de l'allylène. — Nouveau mode de production de l'acétylbenzine et en général des homologues de l'acétylène. — Sur un nouvel hydrocarbure (en commun



avec M. Ladenburg). — Sur un bromure de propylène dérivé de l'acétone (en commun avec M. Ladenburg). — Sur divers composés organiques (en commun avec M. Silva). — Méthode générale de préparation d'une série d'alcools tertiaires (en commun avec M. Silva). — Sur une série d'acides organiques bromés (en commun avec M. Machuca). — Action des alcools sur les éthers composés (en commun avec M. Crafts). — Théorie de l'éthérification par l'acide chlorhydrique. — Sur l'acide lactique (en commun avec M. Wurtz). — Sur l'oxyde d'amyle. — Sur la production de l'alcool méthylique dans la distillation du formiate de chaux (en commun avec M. Silva). — Sur la production du sesquichlorure de carbone. — Sur les bromo-iodures d'éthylène isomériques. — Sur l'action du chlore sur l'oxyde de méthyle. — Modifications à introduire dans la notion d'homologie. — Sur l'acétal pentachloré. — Sur la constitution de l'acide phosphoreux et sur le phosphite d'éthyle.

Plusieurs mémoires publiés tantôt seul, tantôt en commun avec M. Crafts et M. Ladenburg sur de nouveaux corps organiques dans lesquels le silicium joue le rôle du carbone. — Action du chlorure d'aluminium sur le chlorure d'amyle. — Action des chlorures, bromures et iodures des radicaux alcooliques sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium. — Action du chloroforme et du tétrachlorure de carbone sur la benzine en présence du chlorure d'aluminium. — Chlorures des radicaux d'acides et de benzine. — Oxychlorure de carbone et benzine. — Chlorure de phosphore, chlorure de soufre, chlorure de cyanogène et benzine. — Fixation directe de l'oxygène et du soufre sur la benzine. — Fixation directe de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux sur la benzine. — Décomposition des hydrocarbures par le chlorure d'aluminium.

Sur diverses combinaisons du titane (en commun avec M. Guérin).

Un grand nombre de mémoires sur la minéralogie, la cristallographie et la cristallographie. — Production du quartz cristallisé.

#### GAL.

Action du chlore et du brome sur les acides anhydres. — Action de l'acide bromhydrique sur les acides anhydres et les éthers. — Sur les dérivés chlorés et bromés du chlorure et du bromure d'acétyle. — Action de l'acide azotique sur le bromal hydraté. — Action du potassium sur l'éther carbonique. — Action des hydracides sur l'acide cyanhydrique et ses éthers. — Action du zinc éthyle sur le cyanogène. — Sur une base isomère de la pipéridine. — Sur l'essence de patchouli. — Dérivés platiniques de la triéthylphosphine (en commun avec M. Cahours). — Combinaisons de l'acide cyanique et de ses éthers avec les acides amidés et leurs éthers (en commun avec M. Cahours). — Homologues des acides tartrique et malique (en commun avec M. Gay-Lussac).

#### GAUTHIER (A.).

Sur une combinaison d'acides cyanhydrique et iodhydrique. — Action des composés acides chlorés iodés et sulfurés sur les éthers éthyl et méthyl-cyanhydrique. — Préparation des chlorures de cyanogène. — Sur le chlorhydrate d'acide cyanhydrique. — Nouvelle série d'isomères des éthers cyanhydriques gras. — Nouvelle base dérivée de l'acide cyanhydrique. — Sur les nouveaux nitriles de la série grasse et leurs isomères. — Nouvelle série d'homologues des éthers cyanhydriques. — Sur les carbylamines et leurs produits d'oxydation. — Action des acides organiques sur les nitriles de la série des acides gras. — Sur l'acétonitrile et le propionitrile. — Action du perchlorure de phosphore sur l'iodoforme. — Sur quelques combinaisons où le phosphore paraît exister dans un état allotropique analogue au phosphore rouge. — Nouvel isomère de la saccharose. — Sur une combinaison directe d'aldéhyde et d'acide cyanhydrique (en commun avec M. Simpson). — Action du chlorure d'argent sur le biiodure de phosphore. — Sur un dédoublement de la fibrine. — Séparation de

l'arsenic des matières animales et son dosage dans les divers tissus. — Décomposition des bicarbonates alcalins, humides ou secs sous l'influence de la chaleur et du vide. — Sur les entéclines. — Sur les matières colorantes des vins. — Sur la chlorophylle. — Sur les isomères de la phloroglucine.

## GÉLIS (AMÉDÉE).

Sur l'origine, la fabrication et la composition des tourneols du commerce. — Sur la transformation des gommes solubles en gommes insolubles. — De l'action de la chaleur sur les matières organiques neutres. — Étude du caramel et des produits torréfiés. — Sur la production des sulfoeyanures. — Préparation de l'acide dithionique et des dithionates. — Action du soufre sur l'arsenic. — Sur les composés oxygénés du soufre. — Sur le sulfure d'azote. — De l'action du perchlorure d'or sur l'hyposulfite de soude (en commun avec M. Fordos). — Sur l'acide butyrique (en commun avec M. Pelouze). — Sur les sulfo-carbonates.

## GERHARDT (CHARLES).

Sur la classification des substances organiques. — Sur la constitution des sels organiques à acides complexes et leurs rapports avec les sels ammoniacaux. — Recherches sur les alcalis organiques. — Sur un nouveau mode de formation de l'acide valériannique. — Sur la série du salicyle. — Sur l'helléminé. — Sur la transformation de l'essence de valériane en camphre de Bornéo et en camphre des laurinécs. — Sur les combinaisons de l'acide sulfurique avec les matières organiques. — Sur les propriétés de la cire. — Sur les produits de la distillation sèche des sulfo-cyanures. — Sur la génération de l'éther. — Sur le point d'ébullition des hydrogènes carbonés. — Sur la transformation de l'essence de moutarde en essence d'ail. — Sur la loi de saturation des corps copulés. — Recherches sur les anilides. — Sur les combinaisons du phosphore avec l'azote. — Sur les nitrates de mercure. — Sur la composition des mellonures et de leurs dérivés. — Sur quelques cyanures doubles. — Sur les combinaisons ammoniacales du platine. — Sur les acides organiques anhydres. — Sur la théorie des anides. — Sur de nouvelles combinaisons salicyliques. — Sur la basicité des acides. — Sur la densité de vapeur de l'éther méthylique perchloré. — Recherches chimiques sur les huiles essentielles. — Sur l'essence de cumín (en commun avec M. Cahours). — Sur la constitution des composés organiques. — Sur les combinaisons de l'acide sulfurique avec les substances organiques (en commun avec M. G. Chancel). — Recherches sur les acides anhydres et sur les amides (en commun avec M. Chiozza). — Sur deux dérivés de la morphine et de la narcotine. — Sur la composition de l'orcine et de ses dérivés. — Sur la leucine. — Action de la chaleur sur les acides tartrique et paratartrique. — Sur les combinaisons des acides avec les alcalis organiques. — Sur la composition de l'acide stéarique. — Sur les combinaisons azotées de la série diphénique. — Sur de nouvelles combinaisons de l'essence d'amandes amères (en commun avec M. Aug. Laurent).

## GERNEZ (D.).

Sur le pouvoir rotatoire des liquides actifs et de leurs vapeurs. — Sur la cristallisation des dissolutions salines sursaturées et sur la présence normale du sulfate de soude dans l'air. — Plusieurs mémoires sur les dissolutions sursaturées. — Sur les phénomènes dits de surfusion. — Sur le dégagement des gaz de leurs solutions sursaturées. — Séparation des tartrates gauches et des tartrates droits à l'aide des solutions sursaturées. — Influence d'un courant de gaz sur la décomposition des corps. — Sur la cristallisation des substances hémiedriques. — Sur les spectres d'absorption du

chlore, du chlorure d'iode, des vapeurs de soufre, d'acide sélénieux, d'acide hypochloreux, de sélénium, de protochlorure et de bromure de sélénium, de tellure, de protochlorure et protobromure de tellure, de protobromure d'iode et d'alizarine. — Sur l'action prétendue des lames minces liquides sur les solutions sursaturées et des liquides à faible tension superficielle. — Sur les gaz dissous dans les liquides à forte tension superficielle. — Sur le rôle des gaz dans le phénomène de l'ébullition des liquides. — Formation du borax octaédrique. — Sur l'efflorescence des deux hydrates de sulfate de soude. — Sur l'évaporation des liquides à des températures au-dessus de leur point d'ébullition. — Sur la production dans le même milieu et à la même température des deux variétés de soufre. — Sur les solutions d'alun de chrome. — Détermination de la température de solidification des liquides et du soufre en particulier. — Sur l'état des sels dans les dissolutions. — De l'influence des actions mécaniques. — Sur la production de différents hydrates dans les solutions sursaturées. — Sur l'ébullition des liquides superposés.

## GIRARD (AIMÉ):

Sur les combinaisons du sesquioxyde d'urane avec les acides. — Sur de nouveaux arsénites. — De l'action de l'ammoniaque sur quelques arsénites métalliques. — De l'action de l'hydrogène sulfuré sur l'acide picrique. — Action de l'hydrogène naissant sur le sulfure de carbone. — Sur l'identité des acides nitrohématique et picramique. — Sur le dosage de l'acide phosphorique en présence de l'oxyde de fer et des bases terreuses. — Sur la nature des dépôts qui s'opèrent dans les chaudières d'évaporation des jus sucrés, aux Antilles. — Sur la présence du chlore et du soufre dans le caoutchouc naturel ou manufacturé (en commun avec M. Cloëz). — Sur de nouveaux principes volatils et sucrés trouvés dans le caoutchouc du Gabon, de Bornéo et de Madagascar. — Sur l'oxydation de l'acide pyrogallique. — Sur les dérivés hydrogénés du sulfure de carbone. — Étude micrographique de la fabrication du papier. — Sur le pouvoir rotatoire du sucre cristallisable (en commun avec M. de Luynes). — Sur les pyrites employées en France à la fabrication de l'acide sulfurique (en commun avec M. Morin). — Sur un dérivé par hydratation de la cellulose. — Sur l'inactivité optique du sucre réducteur contenu dans les produits commerciaux (en commun avec M. Laborde). — Sur la transformation du saccharose en sucre réducteur pendant le raffinage.

## GIRARD (CHARLES):

Mode de purification de l'acide rosolique. — Sur la nature du vert d'aniline (en commun avec M. A. W. Höfmann). — Sur l'influence de la pression dans les réactions en vase clos. — Faits relatifs à la formation de la diphenylamine. — Sur la fabrication des couleurs d'aniline (en commun avec M. de Laire). — Formation de monamines secondaires par l'action de certaines bases sur le chlorhydrate de naphtylamine. — Monamines secondaires de la série aromatique (en commun avec M. G. Vogt). — Sur la nitroglycérine et les diverses dynamites (en commun avec MM. A. Millot et G. Vogt).

## GIRARDIN (J.):

Sur le moyen de reconnaître l'acide sulfureux mêlé à l'acide hydrochlorique. — Analyses de plusieurs eaux artésiennes du département de la Seine-Inférieure et des eaux minérales de Saint-Allyre. — Analyses de différents produits pathologiques. — Expériences sur le chaulage. — Analyses d'engrais.

## GRAEBE (C.).

Sur l'acide méthoxysalicylique. — Sur l'acide quinique. — Sur les acides oxydés de la série aromatique. — Action de l'acide iodhydrique sur l'anisol. — Sur le salicylate de méthyle. — Sur les quinones. — Sur les produits d'addition des combinaisons aromatiques. — Sur les derniers produits de distillation du goudron de houille. — Sur les densités de vapeurs de quelques produits. — Synthèse du carbazol. — Sur le phénanthrène. — Action de la chaux sodée sur la quinone. — Synthèse du phénanthrène. — Sur l'eugenol, l'acide biméthoxybenzoïque et sur la toluquinone (en commun avec M. Borgmann). — Sur l'acide hydrophthalique (en commun avec M. Born). — Sur l'aeridine (en commun avec M. Caro). — Les mémoires suivants en commun avec M. Liebermann : Sur l'alizarine et l'anthracène. — Sur la dépendance entre la constitution moléculaire et la couleur dans les combinaisons organiques. — Sur les dérivés de l'anthracène. — Sur la synthèse de l'alizarine. — Sur l'alizarine et la purpurine. — Sur la fabrication de l'alizarine artificielle (en commun avec MM. Liebermann et Caro). — Sur l'acide méthoxybenzoïque (en commun avec Schultzzen).

## GRAHAM (THOMAS).

Sur l'absorption des gaz et des vapeurs par les liquides. — Diminution de la solubilité de certains corps sous l'influence de la chaleur. — Sur les composés définis analogues aux hydrates que l'alcool peut former avec certains sels. — Sur la séparation d'un mélange de gaz par des moyens mécaniques. — Sur la loi de diffusion des gaz. — Sur les arsénates, les phosphates et les modifications de l'acide phosphorique. — Sur l'isomérisie de l'acide phosphorique. — Sur l'hydrogène phosphoré. — De l'eau de constitution des sels. — Note sur la préparation du chlorate de potasse. — Expériences sur la chaleur qui se dégage dans les combinaisons. — Sur les applications des résidus de la fabrication du gaz. — Sur la diffusion des liquides. — Sur la dialyse. — Observations sur l'éthérification. — De l'absorption de l'hydrogène par le palladium. — Sur l'hydrogénium.

## GRANDEAU (L.).

Sur la présence du cæsium et du rubidium dans certaines matières alcalines de la nature et de l'industrie. — De la préparation du rubidium. — Analyses d'eaux. — Sur l'application de la dialyse à la recherche des alcaloïdes. — Sur le rôle des matières organiques du sol dans les phénomènes de la nutrition des végétaux. — Étude chimique du gui. — Influence de l'électricité atmosphérique sur la nutrition des plantes.

## GRIMAUD (E.).

Sur l'éther gallique. — Sur le toluène monobromé (en commun avec M. Lauth). — Sur le chlorure de benzyle (en commun avec M. Lauth). — Sur le bromure de benzyle (en commun avec M. Lauth). — Sur les dérivés chlorés du xylène (en commun avec M. Lauth). — Dérivés bromés de l'acide gallique. — Dérivés nitrés des éthers benzylés. — Sur le cinnamate de benzyle. — Sur l'essence de sassafras. — Sur le nitrile salicylique. — Sur l'hydrogénation de la benzoïne. — Sur un glycol aromatique. — Sur le chlorure de tolylène. — Dérivés bromés du phénate d'éthyle. — Sur le tétrachlorure de naphthalène. — Sur la solidification du mélange d'eau et d'acide acétique. — Action du brome sur l'éthyl-benzène. — Sur une glycérine de la série aromatique. — Synthèse de l'oxalylurée. — Sur les cyanates d'oxaméthane. — Action du brome sur l'acide laeïque et sur l'acide pyruvique. — Sur le bromoforme et l'acétone pentabromée. — Sur les uréides de l'acide pyruvique. — Sur les formules rationnelles. — Des

principes des lichens. — Constitution de la série de la benzoïne. — Sur les hydrates des acides gras. — Sur la production synthétique de plusieurs dérivés de l'acide urique. — Sur la synthèse de l'allantoïne. — Sur l'aldéhyde téréphthalique. — Synthèse des dérivés uriques de la série de l'alloxane. — Synthèse de l'acide citrique (en commun avec M. Adam).

## HAUTEFEUILLE.

Reproduction du rutile et de la brookite. — Reproduction de l'anatase. — Reproduction du sphène. — Études sur les titanates et les silicates. — Études sur la reproduction des minéraux titanifères. — Recherches sur les résines. — Sur quelques réactions inverses. — Action de la chaleur sur l'acide iodhydrique. — Action de l'acide iodhydrique sur quelques chlorures et sulfures. — Iodure de titane. — Sur la production du paracyanogène (en commun avec M. Troost). — Lois de la transformation du paracyanogène en cyanogène et de la transformation inverse (en commun avec M. Troost). — Sur quelques propriétés de l'acide cyanique (en commun avec M. Troost). — Lois de transformation de l'acide cyanique en ses isomères et de la transformation inverse (en commun avec M. Troost). — Chaleur de combinaison des acides sulfhydrique et sélénhydrique. — Chaleur de transformation de quelques isomères (en commun avec M. Troost). — Chaleur de combustion de l'acide cyanique et de ses isomères (en commun avec M. Troost). — Mesure des propriétés explosives du chlorure d'azote (en commun avec M. H. Sainte-Claire Deville). — Chaleur de combinaison du bore avec le chlore et avec l'oxygène (en commun avec M. Troost). — Chaleur de combinaison du silicium avec le chlore et avec l'oxygène (en commun avec M. Troost). — Sur les phénomènes calorifiques qui accompagnent la transformation de l'acide hypo-azotique en acide azotique et l'introduction de ces deux corps dans les composés organiques (en commun avec M. Troost). — Sur la volatilisation apparente du bore et du silicium, existence d'un maximum de la tension de dissociation (en commun avec M. Troost). — Sur les sous-chlorures et les oxychlorures de silicium (en commun avec M. Troost). — Sur les spectres du carbone, du bore, du silicium, du titane et du zirconium (en commun avec M. Troost). — Action de la chaleur sur les oxychlorures de silicium (en commun avec M. Troost). — Sur quelques dérivés organiques des oxychlorures de silicium (en commun avec M. Troost). — Sur quelques réactions des chlorures de bore et de silicium (en commun avec M. Troost). — Recherches sur les transformations allotropiques du phosphore, 1<sup>er</sup> mémoire (en commun avec M. Troost). — Recherches sur les transformations allotropiques du phosphore, 2<sup>e</sup> mémoire (en commun avec M. Troost). — Recherches sur l'enrichissement des fontes et de l'acier en silicium (en commun avec M. Troost). Recherches sur la dissolution des gaz dans la fonte, l'acier et le fer (en commun avec M. Troost). — Sur les chlorovanadates. — Sur le palladium hydrogéné (en commun avec M. Troost). — Sur les chaleurs de combustion des diverses variétés de phosphore rouge (en commun avec M. Troost). — Sur les alliages que forme l'hydrogène avec les métaux alcalins (en commun avec M. Troost). — Sur la densité de l'hydrogène combiné aux métaux (en commun avec M. Troost). — Sur la dissolution de l'hydrogène dans les métaux de la famille du fer et sur la décomposition de l'eau à la température ordinaire par le fer (en commun avec M. Troost). — Recherches sur les fontes manganésifères. — Études calorimétriques sur les carbures de fer et de manganèse; nouveau carbure de manganèse (en commun avec M. Troost). — Étude calorimétrique sur les siliciures de fer et de manganèse (en commun avec M. Troost). — Sur un borure de manganèse cristallisé et sur le rôle du manganèse dans la métallurgie du fer (en commun avec M. Troost). — Recherches critiques sur certaines méthodes employées pour la détermination des densités de vapeur et sur les conséquences qu'on en tire (en commun avec M. Troost). — Sur les lois de compressibilité et les coefficients de dilatation de quelques vapeurs (en commun avec M. Troost). — Sur les causes d'erreurs qu'entraîne l'application de la loi des mélanges des vapeurs dans la détermination de leur densité (en commun avec M. Troost). — Sur les corps susceptibles de se produire à une température supérieure à celle qui détermine leur décomposition

complète (en commun avec M. Troost). — Reproduction de l'albite. — Reproduction de l'orthose. — Reproduction de la tridymite. — Reproduction du quartz. — Reproduction de l'amphigène.

#### HENNINGER (A.).

. Sur le dosage du zinc par voie volumétrique. — Sur la réduction des alcools polyatomiques par l'acide formique. — Sur une nouvelle combinaison phosphorée (en commun avec M. Darmstaedter). — Préparation nouvelle de l'alcool allylique (en commun avec M. Tollens). — Sur la synthèse de l'orcine et sur quelques dérivés sulfurés du toluène (en commun avec M. G. Vogt). — Sur quelques appareils à distillation fractionnée (en commun avec M. J. Lebel). — Recherches sur les peptones.

#### HOFMANN (A. W.).

Recherches sur les alcalis du goudron de houille. — Sur l'indigo et ses métamorphoses. — Sur le chloralime. — Sur le benzol. — Préparation des nitriles butyrique et valérique. — Sur le nitrate d'amyle. — Sur l'or de la Californie. — Action de la chaleur sur l'alcool amylique. — Sur le mésitilène. — Sur les transformations de l'acide cuminique dans le système animal. — Sur les amides et les nitriles. — Action de la chaleur sur l'acide valérique. — Applications de la chimie organique à la parfumerie. — Sur la présence de la triméthylamine dans la saumure du hareng. — Sur le type chimique ammoniacque. — Sur l'acide insolinique. — Analyse des eaux minérales d'Harrogate. — Sur le bromure de titane. — Métamorphoses de la naphtylamine. — Sur les arsines, les phosphines et les stibines. — Nouvelle préparation de la triéthylamine. — Sur la thialdine. — Action de l'acide azotique sur les acides anisique et salicylique. — Sur le nitrophénol. — Sur les ammoniacques polyatomiques. — Sur l'iodure de phosphonium. — Sur les bases phosphorées, urées mixtes à azote et phosphore. — Sur les permanganates alcalins comme désinfectants. — Sur deux acides volatils des baies de sorbier. — Sur le parchemin végétal. — Sur l'azobenzol et la benzidine. — Recherche du sulfure de carbone dans le gaz d'éclairage. — Action du dibromure d'éthylène sur la pyridine. — Action de l'acide nitreux sur la nitrophénylènediamine. — Action du sulfure de carbone sur l'amyamine. — Usage du perchlorure d'antimoine pour faire des composés chlorés. — Sur les biiodure et bibromure d'éthylène et de méthylène. — Préparation de l'iodure d'éthyle. — Réaction du cyanate d'éthyle sur l'éthylate de soude. — Sur la glycérine. — Acide binitrotoluique. — Sur l'isatine. — Décomposition spontanée du coton poudre. — Séparation du cadmium d'avec le cuivre, et de l'arsenic d'avec l'antimoine. — Décomposition spontanée du chlorure de chaux. — Combinaisons parabaniques. — Sur la formiamide. — Sur la quinone. — Un grand nombre de mémoires sur les bases organiques volatiles, les ammoniacques polyatomiques, les bases phosphorées, l'aniline et les matières colorantes qui en dérivent. — Sur le styrolène et les produits de sa décomposition (en commun avec M. J. Blyth). — Action de l'acide sulfurique sur les amides et les nitriles (en commun avec M. Buckton). — Sur de nouvelles bases phosphorées (en commun avec M. Cahours). — Sur la nouvelle classe d'alcools (en commun avec M. Cahours). — Sur la quinoléine et son identité avec le leucol (en commun avec Broméis et Gerhard). — Sur la falsification du paleale par la strychnine (en commun avec M. Graham). — Sur la toluidine (en commun avec M. Muspratt). — Recherches sur la constitution des matières colorantes dérivées de l'aniline. — Sur la quinone. — Action du trichlorure de phosphore sur les sels des monamines aromatiques. — Sur la synthèse de la guanidine. — Sur une nouvelle série d'isomères des nitriles. — Sur l'aldéhyde méthylque. — Sur le persulfure d'hydrogène. — Sur les nitriles des acides amidés. — Sur les densités de vapeurs. — Transformation des monamines aromatiques en acides plus carbonés. — Sur les rouges de naphthaline et de xyldine. — Sur la chrysaniline. — Sur les isomères de l'éther sulfo-

eyanhydrique. — Sur la sulfo-urée. — Sur l'oxysulfure de carbone. — Sur l'essence de cochléaria. — Action de l'iode sur la thiobenzamide. — Préparation en grand de l'éthylamine. — Sur la sulfaldéhyde éthylique. — Sur les mélamines substituées. — Action du cyanogène sur l'aniline et la triphénylguanidine. — Nouvelle classe d'éthers cyaniques. — Diagnose des amines primaires, secondaires et tertiaires. — Sur l'essence de moutarde. — Sur les isomères des éthers cyaniques. — Sur l'hydrogène phosphoré et les phosphines. — Sur le biuret. — Transformation de l'aniline en toluidine. — Sur les bases éthyléniques. — Matières colorantes dérivées des azodiamines aromatiques (en commun avec Geyger). — Action du sodium sur les combinaisons nitro-chlorées. — Sur les xylidines isomères (en commun avec Martius). — Sur la méthylaniline (en commun avec Martius).

BOUZEAU (A.).

Sur l'oxygène à l'état naissant. — Preuves de l'existence de l'ozone dans l'atmosphère : plusieurs mémoires. — Sur l'absence de l'ozone libre dans l'essence de térébenthine oxydée. — Variabilité normale des propriétés de l'air atmosphérique. — Sur les générations spontanées (en commun avec M. Pouchet). — Sur la valeur des indications ozonoscopiques (en commun avec M. Zantedeschi). — Sur l'acide chlorhydrique arsénifère du commerce. — Différents mémoires sur la recherche de l'ozone atmosphérique. — Sur la préparation de l'ozone à l'état concentré. — Sur le dosage de l'acide carbonique dans l'eau. — Sur le gravimètre. — Nouvelles méthodes d'analyse volumétrique.

JACQUELAIN (V. A.).

Analyse de la nontronite d'Autun. — Sur quelques combinaisons de bismuth. — Sur les combinaisons de l'acide sulfurique avec la potasse. — Action de la chaleur sur la fécule hydratée. — Sur la composition élémentaire de quelques anthracites. — Observations sur la cristallisation du platine. — Sur l'équivalent du zinc. — Purification de l'acide sulfurique. — Moyen de rendre la fécule soluble dans l'eau à 70 degrés. — Sur la sulfamide. — Étude comparée de l'arsenic et de l'antimoine. — Constatations de quantités minimales d'hydrogène arsénié, phosphoré, sulfuré. — Extraction de l'arsenic d'une matière animale empoisonnée. — Sur les acides du soufre. — Sur l'engraisement des oies. — Fabrication économique du bichromate de potasse. — Sur l'alun de chrome. — Sur l'alun de potasse, le sulfate d'alumine et quelques sulfates de sesquioxide de fer. — De l'action de l'arc voltaïque et du chalumeau oxyhydrique sur le carbone pur artificiel et naturel. — Méthode rapide d'analyse des sulfates d'alumine du commerce. — Dosage rapide du cuivre par le colorimètre. — Sur le sesquichlorure de chrome. — Équivalent du chrome. — Mémoire sur les équivalents. — Sur la préparation de l'acide iodique. — Sur les hydrates d'acide sulfurique. — Action de la vapeur d'eau sur les carbonates de soude, de baryte, de chaux, etc. — Sur la dulcine. — Sur les miniums. — Préparation de l'hydrate de baryte pur. — Sur les engrais. — Sur l'équivalent du phosphore. — Idées sur la loi des proportions multiples. — Sur l'extraction de l'iode contenu dans l'azotate de soude du Chili. — Sur l'eau d'une source de Neubourg. — Méthode générale d'analyse des eaux.

JUNGFLEISCH (E.).

Sur les dérivés alcooliques du thymol. — Sur les dérivés chlorés de la benzine ; plusieurs mémoires. — Relations entre les points de fusion, les points d'ébullition, les densités et les volumes spécifiques. — Sur l'hydrate de chloral. — Sur les nouvelles poudres à tirer. — Transformations des divers acides tartriques. — Sur les deux benzines quinchlorées. — Sur la synthèse des matières organiques douées du pouvoir rotatoire : acides tartriques droit et gauche. — *Les mémoires suivants en commun avec*

*M. Berthelot* : Études comparatives sur la benzine perchlorée, la naphthalme perchlorée, et le chlorure de Julin. — Lois du partage des corps entre deux dissolvants. — Sur les chlorures d'acétylène et la synthèse du chlorure de Julin. — Sur l'isomérisie symétrique et sur les quatre acides tartriques (en commun avec *M. Berthelot*). — Production d'acide racémique dans la fabrication de l'acide tartrique. — Extraction du gallium (en commun avec *M. Lecoq de Boisbaudran*). — Sur la préparation de l'acétylène.

#### KÉKULÉ (A.).

Sur l'acide amyl-sulfurique et quelques-uns de ses sels. — Nouvelle série d'acides sulfurés. — Constitution du mercure fulminant. — Sur les composés conjugués et les radicaux polyatomiques. — Action du brome sur le mercure fulminant. — Sur une matière formant le sucre du foie. — Sur la nature chimique du carbone et les métamorphoses des composés chimiques. — Action du brome sur l'acide succinique et sur la transformation des acides succiniques bromés en acides tartrique et malique. — Sur les acides salicylique et benzoïque. — Sur les acides fumarique, maléique, itaconique et pyrotartrique. — Action du chloral sur l'acoolate de soude. — Sur le stannéthyle. Recherches sur les acides citraconique, mésoconique. — Action de l'iode sur quelques sulfures organiques (en commun avec *M. Linnemann*). — Sur quelques bases volatiles (en commun avec *M. Planta*). — Sur l'éthyl-nicotine (en commun avec *M. Planta*). — Electrolyse des acides organiques bibasiques. — Réaction de l'acide iodhydrique sur les acides polyatomiques. — Sur l'atomicité des éléments. — Produits de substitution de la benzène. — Nouvel acide aromatique préparé par voie de synthèse. — Sur la théorie atomique. — Constitution des substances aromatiques. — Action du brome sur l'aniline. — Séparation des combinaisons diazoïques des combinaisons azoïques. — Acide phényl-disulfurique. — Dérivés sulfurés du phénol. — Sur le nitro-toluène. — Formation de l'acide thiacétique par le phénol acétique. — Constitution du mésitylène. — Combinaison d'éthylène et d'acide azotique. — Sur les produits de condensation de l'aldéhyde. — Constitution probable des corps du groupe indigotique. — Constitution des combinaisons diazoïques. — Sur les acides phénol-sulfurique et nitro-phénol-sulfurique. — Sur l'aldéhyde crotonique. — Sur la constitution de l'isatine, de l'acide isatique et de l'indol. — Sur l'acide crotonique. — Sur un acide glycolique aromatique. — Sur le glycol butylique. — Sur une triphénylméthane. — Nouvelle transformation de l'essence de térébenthine en cymène. — Sur le camphre et la série camphénique. — Action des sulfocyanates sur l'acide benzoïque. — Action du perchlorure de phosphore sur l'acide phénol-parasulfurique. — Sur le carvol et le carvacrol, et sur l'oxycymol du camphre (en commun avec *M. Fleischer*). — Sur le chlorure de benzophénone et la formation de l'anthraquinone dans la préparation de la benzophénone (en commun avec *M. Franchimont*). — Sur la constitution des combinaisons allyliques (en commun avec *M. Rinne*). — Sur l'acide éthylbenzoïque (en commun avec *M. Thorpe*). — Sur le chloracétène et les polymères de l'aldéhyde (en commun avec *M. Zincke*).

#### KUHLMANN (F.).

Analyse chimique de la racine de garance. — Sur une espèce de quinquina propre à la teinture. — Sur l'acide fluorique et les fluates. — Sur la fabrication de l'acide sulfurique. — Sur la production de l'outremer artificiel. — Sur l'acide cyanhydrique. — Sur l'emploi du sulfate de cuivre dans la préparation du pain et sur la panification. — Action de l'oxygène sur les produits organiques. — Sur la fabrication du sucre de betteraves. — De l'eau dans quelques réactions chimiques. — De la fabrication du noir animal. — De l'utilité des agents chimiques pour distinguer le lin du coton. — Sur la nitrification. — Réactions nouvelles déterminées par l'éponge de platine. — Sur l'alcool, l'esprit de bois et les éthers. — Sur le platine divisé et les phénomènes de l'éthérification. — Sur la formation des cyanures et de l'acide cyanhydrique. — Sur la théorie du blanchiment. — Trois mémoires sur les chaux hydrauliques, les ciments et les



pierres artificielles. — Sur l'industrie du sucre de fécule. — Sur la fertilisation des terres par les sels ammoniacaux, les nitrates et autres composés azotés. — Sur les phénomènes d'oxygénation et de réduction. — Sur la production artificielle de l'argent chloruré. — Études théoriques et pratiques sur la teinture. — Sur l'industrie de la baryte. — Utilisation du résidu de la fabrication du chlore. — Sur les produits de la décomposition du nitrate de soude. — Production artificielle des oxydes de manganèse et de fer cristallisés. — Sur une nouvelle couleur bleue préparée avec l'huile de coton. — Influence de l'oxyde de fer et du plâtre sur la fertilisation des terres. — Sur les dépôts des chambres de plomb des fabriques d'acide sulfurique. — Sur la conservation des matériaux de construction. — Sur l'incrustation des chaudières à vapeur. — Silicatation des pierres calcaires. — Sur les ferments (en commun avec M. Pelouze). — Sur la force cristallogénique. — Recherche du brome et de l'iode dans les phosphates calcaires.

## LADENBURG (A.).

Nouvelle méthode d'analyse élémentaire. — Synthèse de l'acide anisique et de l'un de ses homologues. — Dérivés de l'acide paroxybenzoïque. — Constitution de l'anéthol et ses dérivés. — Nouveau mode de formation de l'oxysulfure de carbone. — Sur la théorie des composés aromatiques. — Action du sulfure de carbone sur l'oxamide et l'acétamide. — Sur la formule du benzol. — Action du sodium sur l'éther acétique. — Sur les combinaisons de l'étain. — Produits de réduction de l'éther silicique et ses dérivés. — Sur la série silicoheptylique. — Nature des combinaisons de la silice dans les plantes. — Produits de réduction de l'éther orthoformique. — Application de l'électrolyse à la détermination des poids moléculaires. — Sur les pentachlorobenzols. — Action du zinc-éthyle sur le silicate de méthyle. — Sur la synthèse de la tyrosine. — Sur les combinaisons aromatiques qui contiennent du silicium. — Sur l'acide silico-acétique et son éther. — Sur le chlorhydrate d'éthylène (en commun avec M. Demole). — *Les mémoires suivants en commun avec M. Friedel*: Sur un nouvel hydrocarbure. — Sur un anhydride mixte silico-acétique. — Analogie du silicium et du carbone. — Sur un mercaptan silicique. — Sur un bromure de propylène dérivé de l'acétone. — Sur un oxychlorure de silicium. — Dérivés du silico-allyle. — Sur la série éthylique du silicium. — Acide silico-propionique. — Sur le silici-chloroforme et ses dérivés. — Sur le chloro-bromure de silicium.

## LAURENT (AUG.).

Préparation et analyse de la naphthaline. — Sur les chlorures de naphthaline. — Sur la paraffine. — Sur de nouveaux chlorures et bromures d'hydrogène carboné. — Nouveau procédé d'analyse des silicates alcalins. — Analyse du spodumène, de l'Ariège et de la wichtyne. — Sur la nitronaphtalase, la nitronaphtalise et la naphtalase. — Sur le benzoïle et la benzimide. — Analyse de l'essence d'amandes amères. — Action de l'acide nitrique sur la paranaphtaline. — Sur les chlorure, bromure et iodure d'aldéhyde. — Sur la paranaphtalise. — Sur la chlorophénise et les acides chlorophénisique et chlorophénésique. — Action du chlore sur la liqueur des Hollandais. — Théorie des combinaisons organiques. — Sur l'acide naphtalique et ses combinaisons. — Sur l'hydrobenzamide. — Action de l'eau en contact avec les corps chauffés au rouge. — Sur l'acide camphorique. — Action du chlore sur les chlorhydrates d'éthérine et de méthylène. — Sur l'acide oléique et l'acide élaïdique. — Sur les éthers des acides gras. — Sur les acides pinique et sylvique et sur le camphoryle. — Sur la cémentation du fer. — Sur la densité des argiles cuites à diverses températures. — Sur le chrysène, l'idrialène et le pyrène. — Sur les combinaisons chlorées de la naphtalène, du camphène et du citrène. — Théorie des éthers. — Théorie des combinaisons benzoïques. — Théorie des substitutions. — Sur l'huile des schistes bitumineux. — Action de l'acide sulfurique sur l'hydrure de benzoïle. — Sur les borates de potasse et de soude. — Sur le tungstate de tungstène et de potasse. — Sur les acides pimarique, pyro-

marique, azomarique. — Sur divers nitrites et chlorures anthracéniques. — Sur quelques essences. — Composés de la créosote. — Recherches sur l'indigo. — Sur le phényle et ses dérivés. — Sur de nouveaux acides de la série draconique. — Sur le poids atomique du chlore. — Sur le naptum. — Sur le bromure de camphre. — Sur les radicaux dérivés. — Sur la série stilbique. — Sur la composition de quelques acides gras. — Sur un nouveau mode de formation de l'aniline. — Sur la constitution du caecodyle. — Sur les acides amidés et chloramidés. — Sur la lophine. — Sur l'amarine. — Sur les combinaisons azotées du benzyle. — Classification chimique. — Sur la constitution de l'aniline. — Sur de nouvelles combinaisons isatiniques. — Action de l'ammoniaque sur l'essence d'amandes amères et le benzyle. — Sur les combinaisons organiques azotées. — Sur les bases organiques chlorées et bromées. — Sur les acides phthalique, cœnanthique, pinarique, etc. — Sur la quinone et l'acide opianique. — Nouvelles anilides. — Action de l'acide nitrique sur la brucine. — Sur le chlorocyanilide. — Sur le sucre de gélatine. — Sur les silicates. — Sur l'isoméromorphisme. — Sur la composition des alcalis organiques. — Sur les tungstates. — Sur les acides des pins. — Sur les combinaisons euxanthiques. — Sur les polycyanures. — Rapports qui existent entre la forme et la composition de quelques corps. — Sur le sulfure d'azote et les lépanides minérales. — Sur le dulcose. — Sur les huiles essentielles d'ail et de moutarde. — Sur les combinaisons du cyanogène et de l'hydrogène sulfuré. — Sur les acides ferri et ferri-mangani-tungstiques. — Sur l'acide bromobenzofque. — Sur les tannins et les glucosamides. — Sur la résine de jalap et sur l'éther succinique perchloré. — Sur les combinaisons uriques, chlorosulfuriques et percarboniques. — Action de la chaleur sur l'acide tartrique. — Nitro-benzine, aniline et violet d'aniline (en commun avec M. Casthelaz). — Sur les métaéto-nitrates et nouveau procédé de préparation des nitryles et des imides (en commun avec M. G. Chancel). — Action de l'acide nitrique sur la butyrene (en commun avec M. Chancel). — Production artificielle d'un alealoïde oxygéné, et nouveau carbure d'hydrogène (en commun avec M. Chancel). — Sur l'acide phénique nitro-bichloré (en commun avec M. Delbos). — Théorie de la cémentation (en commun avec M. F. Loplay).

*Les travaux qui suivent, en commun avec Gerhardt :* Sur de nouvelles combinaisons chlorées de la naphthaline. — Sur les borates. — Sur les huiles essentielles de moutarde et d'amandes amères. — Sur l'acide chrysammique. — Sur les combinaisons ammoniacales. — Sur les radicaux et sur l'eurhizène. — Sur les combinaisons melloamiques. — Sur deux dérivés de la morphine et de la narcotine. — Sur la composition de l'orcine et de ses dérivés. — Sur la leucine. — Action de la chaleur sur l'acide paratartrique. — Sur les sels d'argent de la succinimide. — Action de l'ammoniaque sur le chloroplatinate d'ammoniaque. — Sur les combinaisons des acides avec les alcalis organiques. — Sur la composition de l'acide stéarique. — Sur les combinaisons azotées de la série diphénique. — Sur les phénides. — Nouvelles combinaisons de l'essence d'amandes amères. — Sur la série draconique. — Basicité de l'acide aspartique. — Sur la série stilbique.

#### LATH (CH.).

Sur un bleu d'aniline. — Action de la vapeur d'eau sur le sulfure de baryum. — Sur les matières colorantes dérivées de l'aniline. — Action du gaz chlorhydrique sur les ammoniacales composées. — Sur le chlorure de benzyle (en commun avec M. Grimaux). — Sur les dérivés chlorés du toluène et du xylène. — Action des chlorhydrates d'essence de térébenthine sur l'aniline et la rosaniline. — Sur une nouvelle classe de matières colorantes, obtenue à l'aide des diamines aromatiques dérivées de l'aniline et de la toluidine. — Sur les eaux d'égout de Paris.

#### LEBLANC.

Recherches sur l'hématine. — Recherches sur la composition de l'air confiné. — Recherches sur les produits dérivés de l'éther acétique par l'action du chlore, et en

particulier sur l'éther acétique perchloré. — Sur l'éther perchloracétique. — Sur le jaugeage des courants d'air dans les canaux de diverses sections. — Sur l'assainissement des casernes. — Sur la composition de l'air dans quelques mines. — Sur quelques faits relatifs aux propriétés chimiques de l'oxyde de carbone. — Analyse de l'air des magnaneries. — Sur la dissolution de l'oxygène dans la litharge en fusion. — Sur l'essence d'absinthe. — Sur la présence de la caséine dans le sang de femme pendant l'allaitement (en commun avec Natalis Guillot). — Sur la dévitrification du verre et sur la production de silicates artificiels à composition définie. — Sur la déshydratation des sels ammoniacaux et des amides par l'acide phosphorique anhydre (en commun avec MM. Dumas et Malaguti). — Sur la composition des betteraves saines et malades. — Sur la décomposition électro-chimique de l'eau. — Sur l'énergie des piles à deux liquides. — Sur la composition chimique des gaz rejetés par les évents volcaniques de l'Italie méridionale (en commun avec Charles Sainte-Claire Deville). — Sur les émanations gazeuses qui accompagnent l'acide borique dans les lagoni en Toscane (en commun avec Charles Sainte-Claire Deville). — Sur les émanations à gaz combustible qui se sont échappées des fissures de la lave de 1794 à Torre del Greco, lors de l'éruption du Vésuve en 1861. — Expériences photométriques sur les becs à gaz.

#### LECANU (L.).

Sur l'acide formique et les formiates. — Sur l'urane. — Analyse d'une concrétion salivaire d'homme. — Sur l'hématosine. — Recherches sur le sang. — Sur la quantité d'urée contenue dans l'urine. — Sur le nitrate de soude du commerce. — Sur la composition chimique des corps gras. — Examen du sang des cholériques. — Recherches sur le lait. — Des falsifications des farines. — Sur le borate de soude et de chaux d'Amérique. — Sur la distillation des corps gras (en commun avec M. Bussy). — Sur la formation des acides oléique et margarique dans le traitement des graisses par l'acide azotique (en commun avec M. Bussy). — Sur les acides ricinique, élaïodique, margaritique et sur l'huile de ricin (en commun avec M. Bussy). — De l'existence de l'acide succinique dans les térébenthines (en commun avec M. Serbat). — Sur les acides succinique et benzoïque (en commun avec M. Serbat). — Sur les raisins, leurs produits et la vinification.

#### LECOQ DE BOISBAUDRAN.

Sur la saturation et la sursaturation. — Nouveau procédé de dosage du cuivre. — Sur la constitution des spectres lumineux. — Sur la théorie de la pesanteur. — Remarques sur quelques points d'analyse. — Séparation du cuivre et du fer. — Sur les spectres de l'azote. — Formation des glaçons. — Séparation et dosage de quelques métaux au moyen du courant voltaïque. — Sur le spectre de la vapeur d'eau. — Préparation des sels de césium et de rubidium au moyen de la lépidolithe. — Sur la transformation réciproque des acides tartriques, droit et gauche. — Spectre de l'acide borique. — Sur le spectre d'émission de l'erbine. — Sur quelques spectres métalliques. — Sur la formation des facettes secondaires des cristaux. — Sur l'équilibre moléculaire des solutions d'alun de chrome. — Inégalité d'action des divers corps isomorphes sur une même solution sursaturée. — Sur l'inégale solubilité des diverses faces d'un même cristal. — Sur la théorie de la dissolution et de la cristallisation. — Sur un nouveau métal, le gallium. — Recherches sur le gallium. — Action du zinc sur les solutions de cobalt. — Théorie des spectres. — Sur le spectre de l'acide borique. — Spectre d'émission de l'erbine. — Sur les alliages de gallium et d'aluminium. — Nouvelles raies spectrales des substances extraites de la samarskite. — Sur les formes hémihédriques des aluns. — Sur quelques points de cristallogénie. — Spectre du nitrate d'erbium. — Sur le spectre du nitrate de didyme (en commun avec M. L. Smith). — Examen spectral de l'ytterbine. — Sur le samarium. — Recherches sur l'erbine.

## LEMOINE (G.).

Action du phosphore rouge sur le soufre. — Sur la transformation réciproque des deux états allotropiques du phosphore. — Théorie des réactions simples limitées par l'action inverse. — Dissociation dans les systèmes homogènes. — Transformation du phosphore rouge en présence du cuivre. — Équilibres chimiques entre les gaz iode et hydrogène.

## LIEBEN (A.).

Sur la sursaturation. — Sur le sucre de lait. — Sur l'homogénéité des dissolutions. — Action du chlore sur l'alcool. — Action de l'acide chlorhydrique sur l'aldéhyde. — Action de l'oxyde de carbone sur l'alcoolate de soude. — Action du chlore sur l'éther. — Constitution des acides du phosphore. — Sur la fermentation. — Nouvelle série de combinaisons du groupe de l'éther (en commun avec M. Baucr). — Sur les densités de vapeurs dites anormales. — Sur la flamme. — Sur la constitution des carbures d'hydrogène  $C_nH_{2n}$  et la vraie nature des pseudo-alcools. — Synthèse de l'alcool par l'éther chloré. — Transformation des combinaisons organiques chlorées en combinaisons iodées. — Méthode pour découvrir l'alcool par sa transformation en iodoforme. — Sur l'iodure de benzyle. — Action de l'acide hypochloreux sur le butylène. — Passage de l'alcool dans les urines. — Action du chlore sur l'alcool absolu. — Constitution du fer oxydulé. — Sur l'acide caproïque contenu dans l'acide butyrique brut. — Distillation sèche du formiate de chaux (en commun avec M. Paterno). — Étude sur le corps jaune de la vache (en commun avec M. Piccolo). — Sur l'alcool butylique primaire et normal (en commun avec M. Rossi). — Sur l'alcool amylique et l'acide valérianique normaux (en commun avec M. Rossi). — Sur les acides caproïques (en commun avec M. Rossi). — Transformation de l'acide formique en alcool méthylique (en commun avec M. Rossi).

## LIEBERMANN (C.).

Sur les combinaisons de l'allylène. — Sur le chrysène et la naphazarine. — Sur un produit secondaire de la fabrication de l'alizarine. — Nouveau mode de décomposition de la rosaniline. — Sur la cérubignone, produit secondaire de la fabrication de l'acide pyroigneux. — Monoxanthraquinone et acide anthraflavique. — Action de l'acide sulfurique sur l'acide opianique et sur la rufiopine (en commun avec M. Chojnacki). — Sur la pentabromorésorcine, la pentabromocérine et les dérivés isomères  $\alpha$  et  $\beta$  de la naphthaline (en commun avec M. Dittler). — Sur le carmin (en commun avec M. Van Dorp). — Sur l'éther propargylique (en commun avec M. Kretschmer). — Voyez M. GRAEHE.

## LIÈS-BODART.

Sur la composition des terrains diluviens. — Sur la composition du butyrate de cuivre. — Sur l'action du perchlorure de phosphore sur les acides fixes, donnant naissance aux acides pyrogénés. — Sur la phorone. — Sur la préparation de l'iodure de calcium et du calcium (en commun avec M. Jobin). — Sur la distillation sèche du camphorate de chaux (en commun avec M. Gerhardt). — Sur une combinaison de l'acide sulfurique avec l'éther et action de l'acide sulfurique sur les composés du baryum, du strontium et du calcium (en commun avec M. Jacquemin). — Recherches sur les cires. — Sur l'oxydation des matériaux albuminoïdes du sang.

## LUCA (S. DE).

Appareil pour doser l'acide carbonique. — Recherche de l'iode dans l'air, l'eau de pluie et la neige. — Sur la production de l'acide azotique. — Sur la mannite extraite du fruit du figuier indien. — Sur la cyclamine et la mannite du cyclamen. — Sur l'essence de mandarine. — Sur l'eau à l'état sphéroïdal. — Nouveau procédé par la voie sèche, pour reconnaître l'iode et le doser. — Sur l'essence de citron d'Espagne. — Recherches chimiques sur le foie. — Sur l'équivalent du fluor et le fluorure de calcium de la Toscane. — Sur la transformation en sucre de la peau des vers à soie. — Sur la matière organique et minérale des eaux de pluie. — Sur la préparation économique de l'oxygène. — Sur les produits de la décomposition spontanée de la pyroxyline. — Sur la formation de la matière grasse dans les olives. — Sur les composés ferreux et le protoiodure de fer. — Sur l'acide borique. — Sur le pain et le grain trouvé dans les tombeaux de Pompéi. — Sur l'acide acétique des vins. — Sur la constitution de la phylisine (en commun avec M. Bertagnini). — Action de l'iodure, du chlorure et du bromure de phosphore sur la glycérine (en commun avec M. Berthelot). — Allyle et éthers allyliques (en commun avec M. Berthelot). — Sur le propylène iodé et sur la synthèse de l'essence de moutarde (en commun avec M. Berthelot). — Sur les chlorhydrines, bromhydrines et acétines (en commun avec M. Berthelot). — Sur le sucre formé par la matière glycogène hépatique (en commun avec M. Berthelot). — Sur la terre arable et l'asparagine (en commun avec M. Ubaldini). — Sur l'eau découverte dans un puits de Pompéi. — Analyse des calculs intestinaux du cheval. — Sur les matières cristallisées contenues dans les feuilles des plantes. — Recherches de physiologie végétale. — Sur quelques produits extraits du myrte de l'Australie. — Sur l'eau thermale et les gaz de la solfatare de Pouzzoles. — Sur quelques coprolites. — Sur les efflorescences du Vésuve. — Sur le quinquina. — Action de l'acide sulfureux et de l'acide sulfhydrique (en commun avec M. Ubaldini). — Recherches chimiques sur le cristallin de l'homme atteint de cataracte ou normal (en commun avec M. Ubaldini).

## LUYNES (V. DE).

Analyse du fer météorique de Grasse. — Sur la formation de l'arsénite d'ammoniaque. — Sur quelques propriétés de l'acide arsénieux. — Sur une combinaison de chlorure d'arsenic et d'alcool. — Sur la préparation industrielle de l'orcine. — Sur le butylène. — Recherches sur l'orcine. — Sur la génération de l'acide fuchsique au moyen de l'aniline (en commun avec MM. Persoz et Salvétat). — Sur un nouveau bleu d'alinine, le bleu de Paris (en commun avec MM. Persoz et Salvétat). — Sur l'érythrite et ses dérivés. — Sur l'iodhydrate et l'hydrate de butylène. — Sur la préparation du tournesol. — De la diffusion des corps. — Sur la trempe du verre et les larmes bataviques. — Sur l'acide pyrogallique (en commun avec M. Espérandieu). — Sur l'emploi de l'acide iodhydrique en chimie organique (en commun avec M. Salet). — Sur le pouvoir rotatoire du sucre cristallisable (en commun avec M. A. Girard). — Sur l'acide borique fondu et sur sa trempe. — Sur le verre trempé (en commun avec M. Feil). — Sur certaines altérations du verre.

## MALAGUTI (J.).

Sur un nouveau procédé de préparation du protoxyde de cuivre. — Analyse d'un oxychlorure d'antimoine cristallisé. — Action des acides étendus sur le sucre. — Sur le tungstène. — De l'acide paramucique. — Sur le pink-colour. — Sur les éthers pyrocitrique et pyromucique. — Sur l'éther mucique. — Sur le mucate de méthylène. — Acides camphorique et camphorinique, éther camphorique. — Sur l'ozokérite. — Sur la composition du rubis artificiel. — Action du chlore sur les éthers. — Sur la

formométhylal. — Action retardatrice de quelques liquides sur les effets chimiques de la lumière diffuse. — Nouveaux cas de substitution du chlore à l'hydrogène. — Sur l'éther chloroxalique et ses dérivés. — Sur la composition du phosphate de soude. — Nouveaux acides organiques contenant du chrome. — Sur la préparation du peroxyde d'uranium. — Sur l'éther chloro-carbonique. — Sur la chloracétamide. — Sur l'éther perchloracétique. — Sur l'amidon normal des toiles de chanvre. — Sur les amides. — Sur la chlorocarbétamide. — Sur l'éther amylique. — Sur l'absorption des ulmates solubles par les plantes. — Faits relatifs à l'action réciproque des sels solubles. — Action de l'acide carbonique et de l'acide borique sur la teinture de tournesol. — Sur les propriétés comburantes de l'éther perchloré. — Composition d'un phosphate naturel très répandu aux Antilles. — De l'action réciproque des sels solubles et des sels insolubles. — Sur le guano. — De l'impureté de l'air et des miasmes. — Peroxyde de fer magnétique. — Analyse de l'eau minérale de Dinan. — Sur les kaolins (en commun avec Brongniart). — Action de l'acide phosphorique sur les sels ammoniacaux (en commun avec Dumas et Leblanc). — Sur l'identité des acides métacétonique et butyro-acétique (en commun avec Dumas et Leblanc). — *Les travaux qui suivent en commun avec Durocher* : Sur la solubilité de l'alumine dans l'eau ammoniacale. — Sur la laumonite. — Sur l'extraction de l'argent. — Sur la production de la pyrite de fer dans les dépôts d'alluvion de l'époque actuelle. — Sur les températures du sol comparées à celles de l'air. — Sur la résistance des chaux hydrauliques et des ciments à l'action de l'eau de mer. — Sur le granit de Bomarsund. — Sur la présence de l'argent dans l'eau de la mer. — Action de l'ammoniaque liquide sur plusieurs chromates du groupe magnésien (en commun avec Sarzeau). — De l'emploi de l'eau régale pour la recherche de l'arsenic localisé dans les viscères (en commun avec Sarzeau). — Sur un composé naturel de zinc, d'oxyde d'antimoine et d'eau.

#### MARIGNAC (C. DE).

Analyse du minerai de cobalt de la mine appelée Sophie (grand-duché de Bade). — Action de l'acide nitrique sur la naphthaline. — Sur un produit liquide qui se forme dans la préparation de l'acide naphthalique. — Sur l'acide naphthalique. — Sur les poids atomiques du chlore, du potassium et de l'argent. — Sur la décomposition par la chaleur du chlorate, du perchlorate, du bromate et de l'iodate de potasse. — Vérification de quelques équivalents chimiques. — Sur quelques conséquences de la loi de Proust. — Analyse de la greenovite. — Notices minéralogiques. — Sur la production et la nature de l'ozone. — Relations entre les propriétés physiques et la composition chimique des corps composés. — Sur les poids atomiques du cérium, du lanthane et du didyme. — Sur la composition et les formes cristallines des nitrates de protoxyde de mercure. — Sur l'azoture de bore. — Analyse d'un calcaire hydraulique. — Sur le didyme et ses principales combinaisons. — Sur la congélation et l'ébullition des hydrates de l'acide sulfurique. — Sur les formes cristallines de divers composés chimiques. — Sur l'isomorphisme des fluosilicates et des fluostannates et sur le poids atomique du silicium. — Sur les équivalents chimiques du baryum, du strontium et du plomb. — Application de l'étude des formes cristallines à la recherche des poids atomiques des corps simples et des formules atomiques des corps composés. — Sur les fluozirconates et la formule de la zircone. — Sur les tungstates, les fluotungstates et les silicotungstates. — Analyses de quelques substances minérales (en commun avec M. Descloizeaux). — Formes cristallines des molybdates alcalins. — Sur les combinaisons du niobium et les combinaisons hyponiobiques. — Constitution des acides hyponiobique et tantalique. — Sur les combinaisons du tantale. — Sur quelques fluosels de l'antimoine et de l'arsenic. — Sur la séparation de l'acide niobique et de l'acide titanique. — Sur la réduction du niobium et du tantale. — Sur la chaleur latente de volatilisation du sel ammoniac et de quelques autres substances. — Action de l'eau sur les doubles décompositions salines et sur les effets thermiques qui les accompagnent. — Notices cristallographiques sur quelques sels de glucine et des

métaux de la cérise. — Solubilité du sulfate de chaux. — Sur la diffusion simultanée de quelques sels. — Sur l'ytterbine.

## MAUMENÉ (E. J.).

I. Partie scientifique pure. — Travaux relatifs au sucre. — Critique des observations de Dubrunfaut, etc. — Erreurs saccharimétriques dues au précipité plombique. — Sucre inverti. Ce sucre, traité par la chaux, donne trois corps optiquement neutres. — Mélassimétrie. — Sucre optiquement neutre. — Sa préparation. — Découverte du sucrate de NaCl. — Sucrate de NaI. — Confirmation de la formule de H. Gill. — Sucre chauffé trente-deux jours à 100 degrés. Huit jours à 153 degrés. — Sucre et  $Mn^2O^7, KO$ . — Découverte des acides hexépique et triépique. — Réponse aux critiques de Violette. — Inversion sans ferments. — Confirmation de mes vues par Raoult. — Osmomètre. — Sucromètre. Densité des solutions sucrées. — Vapeurs rouges dans la cuisson des jus sucrés. — Prise d'essai des sucres. — Fermentation empêchée par l'O. — Ozone et jus sucrés. — Sels acides et sucres. — Sucre inverti dans les sucres commerciaux. — Sucre neutre dans les raffinés. — Solubilité du sucre. — Acide diélique. — Théorie générale. — II. Travaux relatifs aux vins. — Vin et protoxyde d'azote. — Alcométrie. — Méthode nouvelle. — Neutralisation. — Emploi des plantes contre le phylloxera. — III. Travaux relatifs à sa théorie générale. — Calcination de  $C^2O^3, PbO$ . — Théorie générale. — Préparation de l'oxyammoniaque. — Preuve de l'écroulement du type. — Acide pentadécodique. — Silicium éthyle. — Chloral et aniline. — Carbone et azotate de potasse. — Formule vraie de  $Fe^2O^4$  et  $Cu^2Cl^2$ . — Acide  $AzO^2H$  de Divers. — Action de Cl et  $CS^2$ . — Découverte théorique de  $Ar^2O^3HO$  et offre d'en indiquer 7 à 8000 autres. — Nomenclature des hydrocarbures. — Fermentation sans ferments. — Combustions incomplètes. — Production de  $C^2H^4O^2$  dans la combustion de  $C^2H^4$ . — Critique et explication de l'influence des effluves sur le mélange  $C^2H^4 + C^2O^4$ . — Composition de  $Mn^2O^7, KO$ . — Potasse alcoolique. — Dihydrodédiate de potasse. — Huit acides nouveaux dans les actions de  $S^2O^3, BaO$  et I. — Sels ammoniacaux à hydracides. — Bichlorhydrate de diène  $C^4H^4 (HCl)^2 = C^4H^6Cl^2$ . — Découverte de l'acide  $C^{12}H^{12}O^{14}$  hexénique. — Publication de la théorie générale présentée par M. Frémy à l'Académie. — IV. Travaux divers. — Observation sur la densité des vapeurs. — Rinçage des bouteilles grenailles d'étain. — Dosage des métaux à l'état de sulfates. — Gaz hydromètre. — Source de magnétisme. — Bronze du Japon. — Burette perfectionnée. — Solubilité de  $AzO^5, NaO$ . — Élément nouveau des chimicalories. — Nécessité d'abandonner l'aréomètre Baumé. — Fermentation des boues. — Explosion de farine près d'un corps inflammé. — Rochage de l'argent. — Absorption de l'eau par les bois. — Composition de l'ardoise. — Deux variétés de  $(CO^2)^3 (H^2Az)^2$ .

## NELSENS (L.).

Sur la mannite de l'avocatier. — Action du chlore sur le gaz des eaux stagnantes. — Sur l'acide chloracétique. — Sur la nicotine. — Action de l'acide sulfurique sur l'acide acétique. — Sur la fabrication de l'acide acétique et sur l'acide sulfacétique. — Sur la matière des mélanoses. — Sur l'acidité du sucre gastrique. — Sur le dosage de l'azote dans les matières organiques. — Sur la synthèse des corps chlorés obtenus par substitution. — Sur la conservation des bois, des cuirs et sur quelques phénomènes de coloration. — De l'absence du cuivre et du plomb dans le sang. — Nouveau procédé pour l'extraction du sucre de la canne et de la betterave. — Sur les matières albuminoïdes. — Sur la fécule. — Sur les poudres de guerre, de mine et de chasse. — Sur l'emploi de l'iodure de potassium pour combattre les affections mercurielles et saturnines. — Sur les pyroxyles. — Application du principe de la transparence des

métaux. — Sur la vitalité de la levûre de bière et du virus-vaccin. — Sur le passage de l'iodate de potasse dans l'économie animale. — Sur la préparation de l'anhydride sulfureux et ses usages. — Sur le chlorure de sulfuryle. — Combinaison directe du chlore et de l'hydrogène secs produite à froid et dans l'obscurité complète. — Sur la condensation des gaz et des liquides par le charbon de bois. — Sur la congélation des liquides alcooliques et des vins. — Sur les charbons décolorants et leur production artificielle. — Réactions du chlore en présence du charbon poreux.

4  
MENDÉLÉJEFF (D.).

Analyse de l'orthite et du pyroxène de Finlande. — Sur l'acide œnantylsulfureux. — Sur la dilatation des liquides monogènes. — Sur la cohésion moléculaire. — Essai d'une théorie sur la limite des combinaisons organiques. — Combinaison de l'alcool avec l'eau. — Sur l'alcool propylique de fermentation. — Sur les nitryles. — Classification des éléments fondée sur le poids atomique et la fonction chimique. — Détermination des propriétés des éléments d'après le poids atomique. — Sur les acides de la série thionique. — Sur la place du cérium dans la série des éléments.

OGIER (J.).

Sur un nouveau sulfate de potasse. — Formation de l'acide iodeux par l'action de l'ozone sur l'iode. — Liquéfaction de l'hydrogène silicié. — Chaleurs de formation des hydrogènes phosphoré et arsénié. — Chaleur de formation de l'hydrogène silicié. — Chaleur de formation de l'éther silicique. — Chaleur de formation des bromhydrate et chlorhydrate d'hydrogène phosphoré. — Sur le chlorhydrate d'hydrogène phosphoré. — Sur un nouvel hydruure de silicium. — Sur les combinaisons de l'hydrogène avec le phosphore, l'arsenic et le silicium.

PASTEUR.

Sur la cristallisation du soufre. — Sur divers groupements des cristaux de sulfate de potasse. — Sur le dimorphisme. — Sur les relations qui peuvent exister entre la forme cristalline, la composition chimique et le phénomène de la polarisation rotatoire (plusieurs mémoires). — Sur les propriétés spécifiques des deux acides qui composent l'acide racémique. — Sur les divers acides aspartique et malique. — Transformation des acides tartriques en acide racémique. — Acide tartrique inactif. — Sur les alcaloïdes des quinquinas. — Séparation de l'acide racémique en acide tartrique droit et acide tartrique gauche. — Dimorphisme dans les substances actives. — Tétartoédrie. — Sur l'alcool amylique. — Isomorphisme entre des corps isomères. — Modes d'accroissement des cristaux et causes des variations de leurs formes secondaires. — Fermentation lactique. — Ferments végétaux. — Preuve de l'organisation de la levûre de bière. — Fermentation tartrique. — Expériences relatives aux générations dites spontanées (plusieurs mémoires). — Mode de production des mucédinées. — Influence de la température sur la fécondité des spores des mucédinées. — Sur le *Penicillium glaucum*. — Sur la dissymétrie moléculaire des produits organiques naturels. — Animalcules infusoires vivant sans gaz oxygène libre et déterminant des fermentations. — Vues nouvelles sur la nature des fermentations. — Étude sur les mycodermes. — Rôle des mycodermes dans la fermentation acétique. — Nouveau procédé industriel de fabrication du vinaigre. — Sur les levûres alcooliques. — Sur la présence de l'acide acétique dans les produits de la fermentation alcoolique. — Sur la putréfaction. — Étude



des sur les vins. — Observations optiques sur la populine et la salicine artificielle (en commun avec M. Biot). — Cristallisation et solubilité du soufre dans le sulfure de carbone (en commun avec M. Ch. Deville). — Sur la lumière phosphorescente des Cucuyos. — Dosage de l'acide tartrique dans les vins. — Sur la conservation et l'amélioration des vins. — Recherches sur la maladie des vers à soie. — Sur la nature et l'origine des ferments. — Sur la production de l'alcool par les fruits. — Sur la théorie de la fermentation alcoolique. — Sur la guanidine. — Étude sur la bière. — Sur la flacherie (en commun avec M. Raulin). — Sur une distinction entre les produits organiques naturels et artificiels. — Origine du sucre des plantes. — Sur la fermentation de l'urine (en commun avec M. Joubert). — Sur la fermentation des fruits. — Sur les conserves alimentaires. — Sur la maladie charbonneuse (en commun avec M. Joubert). — Théorie des germes dans leur application à la médecine et à la chirurgie (en commun avec MM. Joubert et Chamberland). — Sur le charbon des poules (en commun avec MM. Joubert et Chamberland). — Sur le froid que peuvent supporter les organismes microscopiques sans perdre leur virulence. — Sur le choléra des poules.

## PAYEN.

Théorie de l'action du noir animal dans le raffinage du sucre. — Sur l'emploi des pommes de terre pour prévenir les incrustations des chaudières à vapeur. — Sur la dahline. — Analyse des tubercules de l'*Helianthus tuberosus*. — Analyse de la racine du vernis du Japon. — Sur l'huile de dahlia. — Sur les bitumes et leur emploi. — Sur la matière grasse des tubercules du topinambour. — Fabrication des produits ammoniacaux. — Sur des pyrites trouvées dans la sablière de Grenelle et sur le pouvoir décolorant de plusieurs substances minérales. — Sur le schiste bitumeux et les lignites d'Ardres. — Sur les betteraves. — Sur le sucre cristallisable extrait du melon. — Examen comparatif du lait de plusieurs femmes et du lait de chèvres. — Sur un nouveau borate de soude. — Nouveau moyen de préserver le fer et l'acier de l'oxydation. — Sur les oxydations locales et tuberculeuses du fer. — Sur la mannite extraite du céleri-rave. — Action du tannin sur les racines des plantes. — Sur l'amidon. — Sur les acétates et le protoxyde de plomb. — Combinaisons définies de la dextrine. — Substances azotées des farines. — Nouvel acétate double de plomb. — Sur le lichen. — Sur la congélation des pommes de terre. — Composition de l'amylate de plomb. — Sur les cérules obtenues par des procédés différents de fabrication. — Sur la coloration de l'eau des marais salants. — Composition du tissu des plantes et du ligneux. — Sur les engrais. — Comparaison des membranes animales et végétales. — Nutrition des plantes. — Sur l'acide borique des suffioni de la Toscane. — Décoloration et nouvelle application de l'huile de palme. — Sur la conservation des bois. — Analyse de l'eau du puits de Grenelle. — État naturel du sucre dans la betterave. — Sur les composés à bases minérales trouvées dans l'épaisseur des parois des cellules. — Sur une altération du pain de munition. — Sur la gastérase principe actif du suc gastrique. — Extracteur à distillation continue. — Sur la maladie des pommes de terre. — Sur le tannage des peaux. — Sur le café. — Sur une huile essentiellement contenue dans la féculé. — Sur l'explosion et l'inflammabilité du coton-poudre. — Influence des substances grasses sécrétées dans les plantes, sur l'engraissement des herbivores. — Distribution de la matière amylacée dans la racine d'igname. — Sucs acides, neutres et alcalins dans les plantes. — Sur le limon du Nil. — Sur une végétation microscopique qui attaque le sucre solide. — Sur le caoutchouc et la gutta-percha. — Sur les litières et les effets de la chaux. — Composition chimique des poissons. — Sur la solubilité du carbonate de soude. — Sur la composition des yeux des momies péruviennes. — Sur la composition immédiate du cuir. — Composition chimique du cristallin chez les poissons et les mammifères terrestres. — Sur la gélose et les nids de salangane. — Sur la cellulose et l'amidon. — Sur les engrais (en commun avec M. Boussingault). — Sur l'engraissement des bestiaux et la formation du lait (en commun avec MM. Boussingault et Dumas). — Sur le houblon (en commun avec M. Chevalier). — Sur la ma-

tière colorante des fruits de Sainte-Lucie (en commun avec M. Chevalier). — Sur la culture des pommes de terre (en commun avec M. Chevalier). — Sur la composition du cambium (en commun avec M. Mirbel). — Sur la diastase (en commun avec M. Persoz). — Action du chlorure de zinc sur la soie (en commun avec M. Persoz). — Action de la diastase sur la matière amylacée. — Sur le pyroxyle et le pyroxam. — Réactions comparées des iodures, bromures et chlorures alcalins. — Sur la décoloration par la chaleur de l'iodure d'amidon. — Porosité du caoutchouc relativement à la dialyse des gaz. — Sur quelques composés du plomb cristallisés. — Osmose dans les sucreries. — Sur l'huile de pétrole. — Sur la composition des fromages.

#### PÉLIGOT (E.).

Sur les combinaisons de l'acide chromique avec les chlorures métalliques. — Action du bioxyde d'azote sur les sels de protoxyde de fer. — Sur la distillation du benzoate de chaux. — Action du chlore, du brome et de l'iode sur les sels formés par les acides organiques et certains oxydes métalliques. — Sur la composition chimique du lait d'ânesse. — Sur le sucre de canne et sur un nouvel acide provenant de l'action des alcalis sur le sucre d'amidon. — Sur la nature et les propriétés chimiques des sucres. — Recherches chimiques sur la betterave. — Sur le saccharate de plomb. — Sur l'acide ulmique. — Composition de la canne à sucre. — Sur la composition de l'acide phosphorique cristallisé. — Sur les hypoazotates et azotites de plomb. — Sur l'acide hypoazotique et sur l'acide azoteux. — Recherches sur l'uranium. — Sur la composition chimique du thé. — Sur la théorie de la fabrication de l'acide sulfurique. — Sur un moyen d'obtenir certains métaux parfaitement purs. — Recherches sur le chrome. — Sur la composition de quelques verres fabriqués en Bohême. — Sur un nouveau procédé saccharimétrique. — Sur la composition du coton fulminant. — Sur un procédé rapide de dosage de l'azote dans les matières organiques. — Sur la composition du blé. — Sur les combinaisons du sucre avec la chaux. — Études chimiques et physiologiques sur les vers à soie. — Sur la composition des eaux. — Sur un fragment de bois antique provenant de Carthage. — Action de l'air et de l'ammoniaque sur le cuivre. — Sur les alliages d'argent et de zinc. — Sur la composition des eaux. — Sur les sucrates de chaux. — Sur la répartition de la potasse et de la soude dans les végétaux. — Sur la composition des fers chromés. — Sur la nature du sol des polders de la Vendée. — Sur les alliages employés pour la fabrication des monnaies d'or. — Sur la cristallisation du verre. — Action de l'acide borique et des borates sur les végétaux. — Composition du verre et du cristal chez les anciens. — Sur quelques propriétés des glucoses. — Sur le levulosate de chaux. — Sur la saccharine.

*Les mémoires suivants en commun avec M. Dumas :* Sur l'huile de cannelle, l'acide hippurique et l'acide sébacique. — Sur un hydrate de térébenthine. — Sur l'esprit de bois et ses dérivés. — Sur un nouveau carbure d'hydrogène et sur une nouvelle série de combinaisons étherées. — Nouvelles combinaisons du méthylène. — Sur le cétène. — Sur l'étal. — Sur le carbo-méthylate de baryte. — Sur la nature du camphre ordinaire. — Sur le carbovinat de potasse. — Sur les carbovinates, les carbométhylates et la véritable constitution du sucre. — Mémoire sur les types chimiques.

#### PERSONNE (J.).

Sur les teintures alcooliques. — Existence de l'iode dans certaines plantes d'eau douce. — Sur la fermentation de l'acide citrique. — Histoire chimique du lupulin. — Sur l'essence de térébenthine. — Sur le phosphore rouge. — Sur la décoloration de l'iodure d'amidon. — Préparation des éthers iodhydrique et bromhydrique à l'aide du phosphore rouge. — Sur les combinaisons de l'iode et de l'étain. — Sur le dosage du mercure à l'aide de liqueurs titrées. — Sur les acides manganique et permanga-

nique (en commun avec M. L'Hermite). — Décomposition de l'eau par le phosphore, l'arsenic et l'antimoine sous l'influence de l'acide azotique. — Sur le café torréfié. — Emploi de l'essence de térébenthine pour combattre l'empoisonnement par le phosphore. — Sur l'action toxique de l'acide pyrogallique. — Transformation de l'hydrate de chloral en chloroforme dans l'économie animale. — Préparation et propriétés de l'hydrate de chloral. — Sur l'acétate de méthylamine. — Transformation du chloral en aldéhyde. — Présence du sélénium dans l'acide sulfurique de fabrication française.

#### PERSOZ (J.).

Sur les combinaisons des gaz ammoniac avec les chlorures métalliques. — Sur la préparation de l'osmium et de l'iridium et sur l'action du sulfate acide de potasse sur les métaux de la mine de platine, en présence des chlorures alcalins. — Sur la séparation de quelques oxydes métalliques. — Sur l'ordre de tendance des oxydes pour les acides et les applications qui en découlent. — Sur l'état moléculaire des corps composés. — Exposition d'une nouvelle théorie moléculaire, servant d'introduction à des recherches expérimentales sur plusieurs composés chimiques. — Sur la solubilité en général et en particulier sur celle des sels. — Nouvelle méthode d'analyse pour l'évaluation des principes constituants des matières organiques. — Sur l'emploi de deux nouveaux procédés propres à déceler et à isoler l'arsenic dans les matières organiques ou inorganiques qui en contiennent. — Sur quelques faits relatifs aux composés oxydés du soufre. — Sur l'altération des acides tartrique, citrique, racémique, mucique et gallique par les suroxydes plombique et manganique. — Sur les produits d'oxydation de la gélatine. — Sur les produits qui se forment par l'oxydation de diverses huiles essentielles à l'aide du bichromate potassique. — De l'action qu'exerce l'acide gallique sur les sels ferriques. — Sur l'action que l'acide acétique concentré peut exercer sur le sucre de canne et la fécule. — Sur les acides amidés et sur la constitution moléculaire de divers composés organiques. — Sur un moyen de séparer l'acide sulfureux d'avec l'acide carbonique. — Sur les pyrophosphates doubles. — Sur la décomposition du nitrate argentique sous l'influence de la chaleur. — Sur le poids atomique du cuivre et sur quelques composés de ce métal. — Sur la composition du minéral de tungstène. — Sur une matière colorante verte venant de Chine. — Sur les combinaisons du soufre avec le carbone. — De la formation du sulfate aluminique anhydre et d'un nouveau procédé industriel pour la fabrication de l'alun. — Nouveau procédé pour isoler l'acide phosphorique. — Nouveau procédé de dosage des hydrates et des carbonates alcalins et autres composés de ce genre. — Préparation de l'éther nitrique. — Sur les tungstates et sur l'équivalent du tungstène. — Sur les modifications que la fécule et la gomme subissent sous l'influence des acides (en commun avec M. J. B. Biot). — Sur les matières colorantes de la garance (en commun avec M. Gaultier de Claubry). — Sur la génération de l'acide fuchsique au moyen de l'aniline. — Production d'une nouvelle matière tinctoriale bleue, le bleu de Paris (en commun avec MM. de Luynes de Salvétat). — Sur la diastase, les principaux produits de ses réactions et leurs applications aux arts industriels. — De l'action du chlorure de zinc sur la soie (en commun avec M. Payen). — Sur une matière colorante dérivée de l'acide nitro-cuminique.

#### PIERRE (ISIDORE).

Sur les sels de zinc et quelques sels doubles de la série magnésienne. — Sur le bromure de méthyle. — Sur les volumes spécifiques ou atomiques. — Sur la théorie des radicaux organiques. — Composés nouveaux du silicium. — Nouveau dérivé chloré de la liqueur des Hollandais. — Sur l'équivalent du titane. — Sur l'acide sulfureux anhydre. — Sur un nouvel hydrate d'acide sulfureux. — Recherche du sulfate de cuivre

dans les cas d'empoisonnement. — Présence dans le vin d'éther acétique. — *Mémoires de physique* : Sur la marche comparative des thermomètres à mercure faits avec des verres différents. — Sur la dilatation de diverses sortes de verre. — Sur la dilatation des liquides (six mémoires). — Sur le thermomètre. — Sur le poids spécifique des corps solides. — Sur les variations de densité qu'éprouvent les corps solides par la trempe ou le recuit, par le massage ou le martelage. — *Chimie appliquée à l'agriculture* : Influence des sels sur la végétation du sainfoin. — Influence des sulfates sur le rendement des prairies artificielles. — Sur le sel contenu dans les eaux pluviales et dans les terres arables. — Engrais et amendements chez les anciens Romains. — Culture sans engrais. — Engrais de mer, des côtes de la basse Normandie. — Tanguet. — Emploi comme engrais du phosphate ammoniaco-magnésien. — Emploi du sulfate de fer comme désinfectant des engrais. — Plâtrage et sulfatage des fumiers. — Recherche de l'ammoniaque de l'atmosphère. — Valeur nutritive des différentes parties d'un même fourrage. — Fourrages verts usuels. — Composition des divers parties d'un certain nombre d'espèces de pailles. — Analyse des diverses céréales. — Analyse des plantes pouvant être employées dans l'alimentation du bétail. — Valeur comparée de plusieurs variétés de betteraves. — Distribution des matières azotées dans les différentes parties des betteraves. — Sur le trèfle incarnat. — Emploi comme fourrage des jeunes pousses de houx. — Présence de l'acide butyrique dans certains cidres. — Proportions de l'azote combiné dans les différentes couches du sol. — Recherches sur le sarrasin. — Étude sur les effets comparés du plâtre et du sulfate de magnésie sur les prairies artificielles. — Influence comparée du sulfate de magnésie et du phosphate ammoniaco-magnésien sur le sarrasin. — Sur le thé de foin. — Sur le sorgho. — Sur le mélilot jaune. — Sur les tourteaux des graines oléagineuses. — Sur les blés mouillés. — Sur le colza (quatre mémoires).

#### PIRIA (R.).

Sur la composition de la salicine et ses propriétés. — Sur l'asparagine et l'acide aspartique. — Action du sulfite d'ammoniaque sur la sulfo-naphtaline. — Sur la tyrosine. — Sur la populine. — Sur l'acide salicylique et les salicylates. — Sur la préparation de l'acide sulfurique anhydre. — Action de la chaleur sur l'oxalate d'aniline. — Sur l'acide anilinique. — Transformation de quelques acides en aldéhydes correspondantes. — Sur l'analyse des substances organiques. — Mémoire sur les types chimiques (en commun avec M. Dumas). — Sur les fumerolles, les solfatares, etc. (en commun avec Melloni). — Sur la génération spontanée.

#### REBOUL.

Sur les éthers du glycide. — Sur les trois derniers termes de la série des bromures d'éthylène bromés. — Sur l'acétylène. — Sur les éthers éthyliques des alcools polyglycériques. — Sur quelques éthers de glycérine. — Sur un nouvel homologue de l'acétylène, le valérylène. — Bromures et bromhydrates de valérylène. — Sur quelques nouveaux dérivés du valérylène et sur ses polymères. — Sur un nouveau carbure d'hydrogène, le valylène, dérivant de l'amylène par la soustraction de H<sup>4</sup>. — Sur quelques corps non saturés appartenant au groupe des éthers mixtes. — Combinaisons des hydracides avec l'éthylène et le propylène bromés. — Bromhydrates et chlorhydrates d'allylène. — Sur deux nouveaux isomères du bromure de propylène. — Identité des bromhydrate et iodhydrate de propylène bromés avec les dihydrobromhydrate et iodobromhydrate d'allylène. — Sur le propyl-glycol normal et ses éthers. — Sur le propylène bromé ordinaire. — Sur un nouveau propylène chloré. — Sur l'acide pyrotartrique normal et ses dérivés.

## REISET (JULES).

Combinaisons du ferrocyanure de potassium avec les sels des métaux terreux. — Nouvelle combinaison de chlorure de platine et d'ammoniaque. — Nouvelle construction de la pile voltaïque. — Sur les combinaisons de deux nouvelles bases alcalines contenant du platine. — Sur la composition du lait dans certaines phases de la traite. — Sur la putréfaction. — Recherches chimiques sur la respiration. — Sur l'engraissement du bétail. — Sur les phénomènes chimiques dus au contact (en commun avec M. Millon). — Recherches chimiques et physiques sur la respiration (en commun avec MM. Millon et Regnault). — Recherches chimiques sur la respiration des animaux d'une ferme. — Influence du régime alimentaire. — Étude comparative de la respiration des veaux élevés au pâturage et des veaux nourris au lait. — Étude des gaz produits pendant la météorisation des ruminants. — Sur la production du gaz nitreux pendant la marche des fermentations dans les distilleries. — Sur la proportion d'acide carbonique contenu dans l'air.

## RIBAN (J.).

Sur le principe toxique du Redoul. — Sur la coriamyrtine. — Sur les produits de condensation de l'aldéhyde valérique. — Sur les pouvoirs rotatoires dans la série amylique. — Sur les aldanés. — Sur l'isomérisation des carbures  $C^{10}H^{16}$  et de leurs chlorhydrates. — Sur le térébène. — Sur l'isomérisation du thérébenthène et du térébène au point de vue physique. — Sur l'isotérébenthène. — Sur le tétratérébenthène. — Sur les camphènes. — Sur les sulfures de platine. — Combinaisons de l'hydrogène phosphoré avec le chlorure cuivreux.

## RICHE (A.).

Sur les combinaisons chlorées dérivées des sulfures de méthyle et éthyle. — Sur le tungstène et ses composés. — Action du courant électrique sur le chlore, le brome et l'iode en présence de l'eau. — Action de l'acide nitreux sur les alcaloïdes secondaires et tertiaires. — Sur l'acétone. — Sur l'acide subérique. — Sur un hydrogène carboné formé par la distillation de l'acide sébacique avec excès de baryte. — Action de l'acide sulfurique concentré sur l'eau oxygénée. — Sur les acides organiques bibasiques. — Sur l'acide phénique et la benzine. — Sur les alliages métalliques. — Sur une matière jaune retirée du goudron de houille (en commun avec M. Bardy). — Sur les toluïdes et leurs homologues (en commun avec M. Bérard). — Sur le stannéthyle et sur de nouveaux radicaux organiques contenant de l'arsenic (en commun avec M. Cahours). — Sur la production de la graisse et l'alimentation de quelques insectes gallicoles (en commun avec M. Lacaze-Duthiers). — Recherches sur les hypochlorites et sur les chlorures décolorants. — Sur les alliages. — Sur le bronze des instruments sonores. — Sur la préparation de l'osséine et de la gélatine. — Sur les composés bromés de la benzine et de ses homologues (en commun avec M. P. Bérard). — De la flamme du soufre et des diverses lumières utilisables en photographie (en commun avec M. Bardy). — Recherche et dosage de l'alcool méthylique en présence de l'alcool vinique (en commun avec M. Bardy). — Sur l'analyse commerciale des sucres bruts (en commun avec M. Bardy). — Sur le dosage du nickel, du manganèse, du zinc et du plomb. — Sur le sous-nitrate de bismuth.

## ROSCOE.

Mesure de l'action chimique de la lumière. — Action du chlore sur l'eau. — Influence de la lumière sur le chlore. — Sur la composition des acides hydratés à point d'ébullition constant. — Sur l'acide perchlorique et ses hydrates. — Sur l'éther perchlorique. — Sur le spectre solaire et le spectre des éléments chimiques. — Application du spectroscopie au procédé Bessemer. — Carbure cristallisable dans la météorite d'Alais. — Teneur en acide carbonique de l'air de Manchester. — Activité chimique des différentes portions du disque solaire. — Recherches photo-chimiques (en commun avec Bunsen). — Influence de la température sur la lumière émise par la vapeur de certains métaux (en commun avec M. Clifton). — Solubilité de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniaque dans l'eau (en commun avec M. Dittmar). — Sur l'iridium. — Sur l'isomorphisme du perchlorate de thallium avec le perchlorate de potasse. — Sur le vanadium. — Sur les composés du tungstène. — Sur la synthèse de l'alizarine.

## SAINT-CLAIRE DEVILLE (HENRI).

Sur l'essence de térébenthine. — Sur les résines. — Sur les hydrates de quelques essences et en particulier sur l'hydrate d'essence de térébenthine. — Sur les indices de réfraction. — Sur la créosote. — Sur la production de l'acide nitrique anhydre. — Sur les combinaisons des carbonates métalliques avec les carbonates alcalins et ammoniacaux. — Sur la composition et la forme cristalline des carbonates ammoniacaux. — Sur de nouveaux procédés généraux d'analyse chimique. — Sur la préparation de l'aluminium et sur une nouvelle forme du silicium. — Sur la réduction de l'oxyde de zinc et des alcalis. — Sur la production des températures très élevées. — Sur les sesquifluorures métalliques. — Sur les propriétés de l'aluminium. — Sur les phénomènes de dissociation. — Dissociation de l'eau, de l'acide carbonique. — Sur la reproduction du fer oligiste, de la willémitte, de l'étain oxydé, du rutile, de la martite et de la périclase. — Sur le magnésium. — Le silicium et les siliciures métalliques. — Sur un nouveau mode de production à l'état cristallisé d'un certain nombre d'espèces chimiques et minéralogiques. — Sur l'apatite, la wagnérite et quelques espèces artificielles de phosphates métalliques (en commun avec M. Caron). — Sur la véritable nature des columbites et sur le dianium (en commun avec M. A. Damour). — Sur les métaux du platine et leur traitement par la voie sèche. — Sur la métallurgie du platine. — Sur la fabrication de l'oxygène (en commun avec M. H. Debray). — Sur la résine de gailac (en commun avec Pelletier). — Sur les densités de vapeur à des températures très élevées. — Sur la reproduction des sulfures métalliques de la nature. — Sur la mesure des températures élevées. — Sur la perméabilité du fer à haute température. — Détermination du point d'ébullition des liquides bouillant à haute température (en commun avec M. L. Troost). — Sur le bore, ses propriétés, son affinité pour l'azote. — Sur l'affinité spéciale de l'azote pour le titane (en commun avec M. F. Wöhler). — Sur le passage des gaz au travers des corps solides homogènes. — Sur la dissociation de l'oxyde de carbone, des acides sulfureux, chlorhydrique et carbonique. — De la constitution du sel ammoniac et des densités de vapeurs. — Sur l'hydraulicité de la magnésie. — Sur les propriétés physiques et le pouvoir calorifique des pétroles et huiles minérales. — De la température des flammes et de ses relations avec la pression. — Sur les variations de température produites par le mélange de deux liquides. — Détermination des densités de vapeurs. — Nouvelles propriétés du rhodium métallique. — Sur les alliages de platine et de fer. — Du ruthénium et de ses composés oxygénés; de la densité du platine et de l'iridium purs et de leurs alliages (en commun avec M. Debray). — De la décomposition de l'eau par le platine (en commun avec M. Debray). — De l'osmium et du ruthénium (en commun avec M. Debray). —

Sur la loi des volumes de Gay-Lussac et sur les densités de vapeurs. — Sur la construction de la règle géodésique internationale (en commun avec M. Mascart). — Sur la laurite et le platine ferrifère artificiels (en commun avec M. Debray). — Nouveaux composés du palladium (en commun avec M. Debray). — Dissociations des oxydes de la famille du platine (en commun avec M. Debray).

## SALET (G.).

Sur la formation du chlorure de butyle tertiaire au moyen de l'isobutylène. — Sur la coloration du peroxyde d'azote. — Recherche du soufre par le spectroscope. — Sur les spectres du soufre, du sélénium, du tellure, de l'étain et de ses composés. — Du phosphore et des composés du silicium. — Sur le spectre d'absorption de la vapeur de soufre. — Sur la lumière émise par la vapeur d'iode. — Sur le spectre primaire de l'iode. — Sur les spectres des métalloïdes. — Sur l'emploi de l'acide iodhydrique en chimie organique (en commun avec M. de Luynes). — Sur le poids spécifique et le coefficient de dilatation des gaz. — Distribution des bandes dans les spectres primaires. — Sur la formation de l'acide iodique dans les flammes iodées. — Sur le spectre de l'azote et sur celui des métaux alcalins dans les tubes de Gessler. — Sur quelques expériences faites avec la balance de Crookes. — Sur la cause du mouvement dans le radiomètre et sur le mouvement gazeux. — Sur la densité de vapeur du sulfure d'ammonium.

## SCHEURER-KESTNER (A.).

Sur les azotates de fer. — Sur les produits de l'oxydation du protochlorure d'étain et la dissolution de quelques oxydes dans le bichlorure. — Sur la saponification des corps gras par les carbonates anhydres. — Sur une nouvelle classe de sels de fer et sur la nature hexatomique du ferricum. — Sur les matières colorantes dérivées de la naphthaline. — Sur la dialyse de l'azotate ferrique. — Sur la théorie de la préparation de la soude par le procédé Leblanc. — Sur quelques nouvelles combinaisons du fer et sur l'atomicité de cet élément. — Sur la préparation et l'emploi du silicate de soude. — Sur la fabrication des produits réfractaires. — Sur l'emploi industriel de la cryolithe. — Sur le violet d'aniline. — Sur la constitution chimique du vert Guignet. — Sur l'acide arsénieux prismatique. — Recherches sur la combustion de la houille. — Sur la production de l'acide sulfurique anhydre dans la combustion des pyrites. — Sur la dissolution du platine dans l'acide sulfurique. — Dosage du tartrate de chaux naturel dans les tartres bruts.

## SCHLÖESING.

Mémoire sur la fabrication du carbonate de soude au moyen du sel marin et du bicarbonate d'ammoniaque (en commun avec M. Rolland). — Sur les phénomènes produits par la combustion des gaz en vase clos (en commun avec M. de Mondésir). — Sur la fabrication du chlore. — Nouvelle méthode pour jauger les courants des fluides. — Production de températures élevées au moyen du gaz de l'éclairage et de l'air. — Régulateur de la température, à l'usage des laboratoires. — Tube en verre pour absorber les gaz. — Recherches sur le tabac. — Végétation comparée d'un plant de tabac à l'air libre et sous une cloche de verre. — Analyse des principes solubles de la terre végétale. — Précipitation des limons par des dissolutions salines étendues. — Transformation du sel marin en chlorure de calcium, dans les sols. — Recherches de chimie analytique. — Dosages de l'ammoniaque, de l'acide nitrique en présence des matières organiques, de l'acide phosphorique, de la potasse, par le procédé de Sérullas, du carbone, de l'hydrogène et de l'azote dans les matières organiques. — Mémoire sur la nicotine et son dosage dans les tabacs. — Dosage des acides organiques tels

que l'acide acétique, l'acide oxalique, l'acide malique, l'acide citrique et l'acide pectique. — Recherches sur la fermentation nitrique (en commun avec M. Muntz). — Dosage de l'ammoniaque atmosphérique.

SCHÜNBEIN (C. F.).

Action de l'oxygène sur le fer. — Action du zinc et du fer sur l'acide nitrique. — Sur les nitrates de protoxyde de fer. — Sur le fer passif. — Action de l'acide nitreux sur l'eau. — Action de l'acide azotique sur le phosphore. — Sur la passivité du bismuth. — Recherches sur l'électro-chimie. — Sur l'amalgame d'ammonium. — Sur l'oxydation directe du platine et de l'or. — Action de l'acide sulfhydrique sur les carbonates alcalins. — Sur la force catalytique du platine. — Sur les ferro et ferricyanures de potassium. — Sur les sels de protoxyde de fer. — Sur le cyanure de fer blanc. — Sur un nouveau mode de préparation du sesqui-ferrocyanure de potassium. — Un grand nombre de mémoires sur l'ozone. — Sur l'iodure de potassium. — Sur la lucur du phosphore. — Effets chimiques produits par le platine. — Action de l'acide hypoazotique sur le chlore et le brome en présence de l'eau. — Sur les sesquioxydes. — Action de la lumière, de la chaleur, de l'électricité sur l'acide azotique monohydraté, sur l'eau oxygénée et sur l'ozone. — Sur l'acide nitrosulfurique. — Sur la nitrification spontanée. — Sur la combustion lente de l'éther. — Sur la découverte du coton à tirer. — Formation particulière de l'acide permanganique. — Sur le noir de platine. — Action de l'acide nitrosulfurique sur le soufre, le sélénium, le phosphore, l'iode et le sucre. — L'ozone comme réactif du manganèse. — Sur l'ozone dans l'air atmosphérique. — Sur la séparation des taches d'antimoine des taches d'arsenic de l'appareil de Marsh, par l'ozone. — Sur l'odeur du phosphore. — Sur l'oxydation lente des corps dans l'air. — Propriétés oxydantes d'un mélange d'acides nitrique et sulfurique. — Sur la nitrosaccharose. — Action de l'ozone, du chlore et du brome sur les sels de protoxyde de manganèse et les sous-sels de plomb. — Décomposition de l'iodure et du bromure de potassium par voie sèche. — Sur l'équivalent de l'ozone. — Action de l'acide sulfureux sur les matières colorantes organiques. — Sur la résine de gaïac. — Sur l'odeur de l'arsenic. — Décoloration de l'indigo par les sels de protoxyde de fer et l'hydrogène sulfuré. — Action de l'oxygène sur l'essence de térébenthine. — Destruction des colorations des plantes par le phosphore. — Transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique par l'essence de térébenthine oxygénée. — Sur la présence d'acide nitrique libre dans l'atmosphère. — Sur l'oxygène actif contenu dans l'oxyde de fer et dans l'acide hypoazotique. — Détermination quantitative de l'ozone. — Action de l'acide sulfureux sur les iodures métalliques. — Action de l'acide oxalique sur l'oxyde de fer. — Action de l'essence de térébenthine ozonée sur l'arsenic et l'antimoine. — Sur l'acide azoteux. — Action de la chaleur sur les chlorates, bromates et iodates alcalins. — Formation du minium par voie humide. — Action de l'essence d'amandes amères sur l'oxygène. — Sur le spath fluor odorant de Bavière. — Action de l'eau oxygénée et de l'acide permanganique sur l'ammoniaque. — Sur l'état de l'oxygène actif des peroxydes de potassium et de sodium. — Sur les réactions les plus sensibles du peroxyde d'hydrogène. — Action de l'oxygène sur les acides pyrogallique, tannique, gallique, l'hématoxyline et l'aniline. — Sur les peroxydes métalliques. — Action de l'oxygène sur l'ammoniaque en présence des oxydes de cuivre et de nickel. — Formation de l'azotite d'ammoniaque dans l'air et dans l'eau. — Action de l'aldéhyde sur l'oxygène. — Sur l'antozone. — Réactif sensible des acides nitrique et nitreux. — Transformation des nitrates alcalins en nitrites par la voie humide. — Action du chlore, du brome et de l'iode sur l'ammoniaque et les oxydes alcalins. — Action des bioxydes d'hydrogène et de baryum sur l'iode et l'iodure d'azote. — Action de l'iode sur l'eau et l'iodure d'amidon à haute température. — Présence de l'azotite d'ammoniaque dans les tissus animaux. — Sur le pouvoir oxydant des nitrites. — Sur le chlorure de brome. — Action de l'oxygène sur le sang. — Sur le coton-poudre comparé avec la xylidine de Braconnot (en commun avec Böttger). — Décomposition des ferro et ferricyanures



de potassium par la lumière. — Sur la fermentation de l'urine. — Sur la cyanine. — Action de l'acide cyanhydrique sur les globules du sang. — Sur la brésiline et sa fluorescence. — Sur un réactif très sensible de l'acide cyanhydrique. — Action des matières organiques sur l'ozone. — Production particulière de l'acide formique. — Sur l'eau oxygénée.

#### SCHÜTZENBERGER.

Sur la composition de l'acide carminique et quelques-uns de ses dérivés. — Sur la cochenille. — Sur la cinchonine, la quinine et deux nouveaux dérivés de ces alcaloïdes. — Sur les alcaloïdes de la noix vomique. — Sur les dérivés benzoïques de la quinine, de la cinchonine et de la strychnine. — Sur les dérivés sulfuriques des alcaloïdes végétaux. — Substitution des corps électro-négatifs aux métaux dans les sels oxygénés. — Sur les produits de la décomposition du benzoate d'iode par la chaleur. — Sur les combinaisons des acides entre eux. — Action de l'ammoniaque caustique sur certaines matières organiques. — Sur l'acétate de cyanogène. — Sur l'acétate d'iode. — Sur la matière colorante de la gaude (en commun avec M. Paraf). — Sur un nouveau dérivé de l'acide benzoïque et action du protochlorure d'iode sur quelques substances organiques (en commun avec M. Sengenwald). — Action de l'acide azoteux sur la naphthalidame (en commun avec M. Willm). — Sur la phthalamine (en commun avec M. Willm). — Sur la transformation de l'albumine et de la caséine coagulées en une albumine soluble et coagulable par la chaleur. — Sur quelques nouveaux dérivés de l'indigotine. — Action de l'acide acétique anhydre sur la cellulose, l'amidon, le sucre, la mannite, les glucosides. — Nouveau mode de préparation du gaz méthyle. — Sur un nouvel acétate de chrome. — Sur l'action du gaz hypochloreux sec sur un mélange d'iode et d'anhydride acétique. — Sur les matières colorantes de la graine de Perse, des graines de nerpruns tinctoriaux. — Sur un nouvel acide du soufre. — Sur la synthèse des glucosides. — Sur l'action de l'anhydride sulfurique sur le perchlorure de carbone. — Sur les combinaisons du protochlorure de platine avec l'oxyde de carbone. — Sur les composés phosphoplatiniques. — Sur une combinaison de brome et d'éther. — Action de l'iode sur quelques carbures de la série aromatique. — Sur un nouveau procédé de dosage de l'oxygène libre (en commun avec M. A. Gérardin). — Sur la catéchine (en commun avec M. A. Rack). — Sur l'emploi analytique de l'hydrosulfite de soude dans la recherche et le dosage de l'oxygène dissous. — Sur le pouvoir oxydant du sang (en commun avec M. C. Risler). — Sur les combustions au sein de l'organisme animal. — Sur les matières albuminoïdes. — Sur une fermentation butyrique spéciale. — Sur la fibroïne et la soie. — Sur la constitution des matières collagènes (en commun avec M. Bourgeois). — Action de l'eau sur les chlorures d'iode. — Nouveau dérivé de l'indigotine. — Sur la levûre de bière et la fermentation alcoolique. — Sur l'azoture de silicium. — Sur la combustion des gaz. — Sur la constitution de la laine et de quelques produits similaires. — Modification allotropique du cuivre et sur l'allotropie métallique.

#### STAS.

Sur la phlorizine. — Action de l'hydrogène sur quelques matières chlorées. — Analyse de l'air. — Sur la maladie des pommes de terre. — Sur l'acétal. — Sur le poids atomique du carbone. — Sur les liquides de l'amnios et de l'allantoïde. — Recherches médico-légales sur la nicotine. — Mémoire sur les types chimiques (en commun avec M. Dumas). — Action des alcools sur les alcalis (en commun avec M. Dumas). — Sur le véritable poids atomique du carbone (en commun avec M. Dumas). — Sur les lois des proportions chimiques, sur les poids atomiques et leurs rapports mutuels. — Recherches de statique chimique.

## SILVA (R. D.).

Sur les ammoniacales composées à base d'amyle. — Sur un sable titanifère de l'île portugaise de Santiago, de l'archipel du Cap-Vert. — Sur une nouvelle formation de l'alcool octylique. — Sur les composés isopropyliques : butyrate, valérate, succinate, benzoate, azotite, azotate, phénate d'isopropyle. — Note sur la propylamine. — De l'action du chlore sur le chlorure d'isopropyle. — De l'action du chlore sur divers corps de la série en  $C^3$  et sur les isomères de la trichlorhydrine. — Sur un troisième propylène bichloré. — Sur l'action du chlorure d'iode sur le chloroforme et sur les iodures des radicaux alcooliques et du brome sur le chloroforme. — Sur un nouvel alcool tertiaire et sur une méthode de préparation d'une série d'alcools tertiaires. — Sur la production de l'alcool méthylique dans la distillation du formiate de chaux. — Sur la production de la glycérine en partant du propylène. — Sur un nouvel isomère de l'acide valérianique (en commun avec M. Friedel). — De l'action réductrice de l'acide iodhydrique, à basse température, sur les éthers proprement dits et les éthers mixtes. — Sur la synthèse d'un diphenylpropane, et sur un nouveau mode de formation du dibenzyle.

## TERREIL.

Sur le dosage du nickel, du cobalt et du manganèse. — Analyse d'un verre à bouteille cristallisé. — Dosage du cuivre par le permanganate de potasse. — Sur la condensation des gaz par les corps poreux, et sur leur absorption par les liquides (en collaboration avec M. Saint-Edme). — Analyse de cinq roches de la vallée de la Tarentaise (Suisse). — Analyse de scories provenant de travaux métallurgiques des anciens. — Préparation et propriétés de l'acide permanganique. — Analyse de kaolins et d'argiles rouges de la province d'Almeria (Espagne). — Dosage de l'étain par le tartrate cupro-potassique. — Sur les principes minéraux que l'eau enlève aux substances végétales par macération, infusion et décoction. — Action de l'hydrogène sur les azotates et les sulfates. — Analyse de divers minéraux de Siam. — Préparation de l'oxyde d'antimoine cristallisé sous les deux formes. — Étude sur les antimonites. — Antimonite de soude. — Méthode de séparation du cobalt, du nickel et du manganèse. — Réduction de l'acide azotique et des azotates dans le dosage du fer par le permanganate de potasse. — Analyse des eaux de la mer Morte. — Analyse des tissus des végétaux (en collaboration avec M. Fremy). — Action des dissolutions salines sur les minéraux. — Recherches générales sur les modifications que les minéraux éprouvent par l'action des dissolutions salines. — Action des carbonates alcalins et des bases alcalino-terreuses sur le sulfure d'antimoine. — Préparation du kermès. — Dosage du tannin basé sur l'absorption de l'oxygène (nouvel appareil). — Traitement des nickels du commerce. — Dosage des alcalis contenus dans les silicates, par l'hydrate de baryte. — Analyse du platine magnétique de Nischne-Tagilsk (Oural). — Analyse d'une fonte de fer obtenue en fondant le périclase. — Analyse de la tige en fer d'un four Siemens transformée en protoxyde de fer. — Analyse de divers alliages antiques trouvés dans les sépultures péruviennes. — Nouvelle détermination de l'équivalent de l'aluminium. — Des métaux qui accompagnent le fer. — Leur séparation et leur dosage.

## THÉNARD (PAUL).

Recherches sur les phosphures alcalins et les hydrogènes phosphorés. — Recherches sur les alcalis phosphorés. — Sur les manganates et les hypermanganates. — Sur un appareil à analyser l'air inflammable des mines. — Action de l'étincelle électrique sur un mélange d'hydrogène et d'oxyde de carbone. — Action des sulfures alcalins et de l'acide sulfhydrique sur certaines matières organiques neutres. — Études générales sur le sol arable. — Sur l'acide fumique et sa fixation dans le sol. — Forces

qui sont en présence dans le sol. — Silicates solubles considérés comme agents assimilateurs. — Des sols feldspathiques et argilo-calcaires compacts. — De l'assimilation de l'azote par l'oxydation de l'acide fumique. — Synthèse de l'acide fumique. — Théorie de la fabrication du fumier. — Sur les deux atmosphères du sol. — Assimilation de l'acide phosphorique par voie de réduction. — Sur les causes des effets du plâtre en agriculture. — Modifications apportées dans la fabrication du vin. — Emploi du sulfure de carbone pour la destruction du phylloxera.

## TROOST.

*Chimie générale* : Sur les densités de vapeur et l'équivalent des substances vaporisables. — Densités de vapeur dans le mercure ou le soufre en ébullition. — Densités de vapeur dans le cadmium ou le zinc en ébullition. — Équivalent en volume du soufre. — Équivalent en volume du phosphore et de l'arsenic. — Équivalent en volume du sélénium et du tellure. — Méthode de diffusion. — Recherches critiques sur la méthode de diffusion. — Densités dites anormales. — Équivalent en volume de l'hydrate de chloral. — Équivalent en volume de l'acide hypoazotique. — Équivalent en volume de l'acide acétique. — Soufre. — Dissociation. — Corps susceptibles de se reproduire à une température supérieure à celle qui détermine leur décomposition complète. — Sous-chlorures de silicium. — Protochlorure de platine. — Ozone. — Oxyde d'argent. — Transformations allotropiques. — Cyanogène. — Acide cyanique. — Transformations du phosphore.

*Chimie minérale* : Hydrogène. — Alliage d'hydrogène et de potassium. — Alliage d'hydrogène et de sodium. — Alliage d'hydrogène et de palladium. — Densité de l'hydrogène allié aux métaux. — Phosphore. — Phosphore rouge cristallisé. — Transformation isomérique de l'acide arsénieux. — Silicium. — Volatilisation apparente du silicium. — Sesquichlorure de silicium. — Protochlorure de silicium. — Sur les densités de vapeur. — Observations relatives à une Note de MM. Moitessier et R. Engel, sur l'hydrate de chloral. — Sur les densités dites anormales. — Sous-fluorure de silicium. — Oxychlorures de silicium. — Action de la chaleur sur les oxychlorures de silicium. — Sur quelques réactions des chlorures de bore et de silicium. — Sur la chaleur de combinaison du bore et du silicium avec le chlore et avec l'oxygène. — Spectres du carbone, du bore, du silicium, du titane et du zirconium. — Lithium. — Recherches sur le lithium et ses composés. — Équivalent du lithium. — Sur les bromure et iodure d'aluminium. — Zirconium. — Établissement de la formule de la zircone. — Niobium et tantale. — Révision des formules des chlorure et oxychlorure de niobium et du chlorure de tantale. — Constitution des composés chlorés et oxygénés du niobium et du tantale. — Action de l'oxygène sur les chlorures de zirconium et de titane. — Fer. — Perméabilité du fer pour l'hydrogène à haute température. — Perméabilité de la fonte pour les gaz de la combustion. — Décomposition de l'eau par le fer très divisé à la température ordinaire. — Manganèse. — Carbure de manganèse cristallisé. — Borure de manganèse cristallisé. — Chaleur de chloruration du bichlorure de mercure. — Perméabilité du platine à haute température. — De la reproduction de quelques espèces minérales. — Blende hexagonale. — Nouvelles combinaisons de l'acide chlorhydrique avec l'ammoniaque. — Sur les sulfhydrates basiques d'ammoniaque.

*Métallurgie* : Recherches sur l'enrichissement des fontes et de l'acier en silicium. — Solubilité de l'hydrogène dans la fonte. — Solubilité de l'oxyde de carbone dans la fonte. — Fontes siliceuses. — Sur quelques propriétés nouvelles des fontes siliceuses. — Fontes phosphorées. — Sur quelques propriétés des fontes phosphorées. — Fontes manganésifères. — Sur quelques propriétés des fontes manganésifères. — Extraction des gaz dissous dans la fonte, le fer ou l'acier solide. — Solubilité de l'oxyde de carbone dans le fer et l'acier. — Méthode pour extraction à froid des gaz dissous dans les métaux. — Rôle du silicium et du manganèse dans la métallurgie du fer. — Étude calorimétrique des carbures de fer et de manganèse. — Étude calorimétrique des sili-

ciures de fer et de manganèse. — Étude calorimétrique des fers et manganèses sulfurés et phosphorés. — Étude calorimétrique des borures de fer et de manganèse. — Sur le rôle du silicium dans la métallurgie du fer. — Sur le rôle du manganèse dans la métallurgie du fer.

*Chimie organique* : Paracyanogène. — Acide cyanique. — Sur quelques propriétés de l'acide cyanique. — Chaleur de transformation de l'acide cyanique et de ses isomères. — Chaleur de combustion de l'acide cyanique et de ses isomères. — Éthers dérivés des oxychlorures de silicium. — Action de l'ammoniaque sur les éthers dérivés des oxychlorures de silicium. — Éthers nitriques. — Sur les phénomènes calorifiques qui accompagnent la transformation de l'acide hypoazotique en acide azotique et l'introduction de ces deux corps dans les composés organiques.

*Physique* : Coefficient de dilatation de la porcelaine entre 1000 et 1500 degrés. — Détermination du point d'ébullition des liquides bouillant à haute température. — Sur la distillation d'un liquide hétérogène. — Emploi de la méthode de diffusion dans l'étude des phénomènes de dissociation. — Tension maximum et densité de vapeur de l'alizarine.

(URBAIN V.).

Essai des huiles minérales (en commun avec M. J. Salleron). — Expériences physiologiques sur les circonstances qui font varier la proportion des gaz dans le système artériel. — Du rôle des gaz dans la coagulation de l'albumine. — Du rôle des gaz dans la coagulation du sang. — Sur la coagulation spontanée du sang en dehors de l'organisme (en commun avec M. Mathieu). — Sur la dissociation du bicarbonate de soude à 100 degrés. — De l'affinité des globules sanguins pour l'acide carbonique (en commun avec M. Mathieu). — Sur une combinaison de l'alumine avec l'acide carbonique (en commun avec M. Renoul).

WILLIAMSON (A. W.).

Décomposition des oxydes et des sels par le chlore. — Sur l'ozone. — Composés bleus du cyanogène et du fer. — Sur l'œnanthol. — Sur l'éthérification. — Constitution des sels. — Préparation des acides propionique et caproïque. — Action du perchlore de phosphore sur l'acide sulfurique. — Nouveaux composés du phényle. — Sur la nitroglycérine. — Sur un nouveau phosphite d'éthyle. — Nouveaux dérivés du chloroforme. — Constitution de la créosote du goudron de houille. — Sur l'analyse des gaz (en commun avec M. Roussel). — Classification des éléments par rapport à leur atomicité. — Sur la nomenclature chimique et l'atomicité de l'aluminium. — Sur la théorie atomique. — Sur la fermentation.

WILMM (E.).

Sur l'éther monochloracétique et sur les monochloracétamides. — Sur les dérivés colorés de l'aniline. — Composition de l'eau de la vase et de la terre stérile avoisinant les lacs à Natron. — Sur le dosage du thallium et les dérivés de son perchlore. — Action de l'acide azoteux sur la naphthalidame (en commun avec M. Schützenberger). — Sur la phthalamine (en commun avec M. Schützenberger). — Sur le thallium. — Action du permanganate de potasse sur la cinchonine et sur l'iodomercure cuivreux (en commun avec M. E. Caventou). — Sur l'huile de colza (en commun avec M. Wurtz). — Sur la présence du mercure dans les eaux minérales de Saint-Nectaire.

## WÖHLER.

Sur quelques combinaisons du cyanogène. — Formation et composition de l'acide cyanique. — Sur le wolfram. — Sur le passage des matériaux dans l'urine. — Action du palladium sur la flamme de l'alcool. — Sur la préparation du potassium. — De l'arséniate et du phosphate de plomb naturels. — Sur l'acide mellique. — Sur le pyrochlore. — Sur un fluorure de manganèse gazeux. — Préparation du protoxyde de chrome. — Séparation de l'arsenic, du nickel et du cobalt. — Préparation du malate de plomb. — Sur l'aluminium. — Sur la composition de la haytorite. — Synthèse de l'urée. — Décomposition de certains chlorures métalliques par le gaz oléfiant. — Sur l'acide carbazotique. — Sur le glucinium et l'yttrium. — Formation de l'urée par l'acide urique. — Action de la chaleur sur l'urée et l'acide urique. — Analyse d'un arsénure de nickel cristallisé. — Dimorphisme de l'acide arsénieux. — Forme cristalline du fer. — Extraction de l'osmium et de l'iridium du résidu noir de platine. — Oxyde de thorium dans le pyrochlore. — Préparation du permanganate de potasse. — Préparation de l'antimoine exempt d'arsenic. — Sur le borate de magnésie. — Sels doubles formés par l'oxyde de zinc avec les carbonates alcalins. — Préparation de l'oxyde de chrome cristallisé. — Reproduction de la pyrite. — Combinaison définie d'oxyde d'argent et d'oxyde de plomb. — Sur deux nouveaux minerais de cobalt de Norwège. — Analyse de l'argent rouge. — Action de la chaleur sur l'acétate de plomb. — Séparation du cobalt et du manganèse. — Osmiure d'iridium dans l'or travaillé. — Action de l'acide sulfurique sur l'acide arsénique. — Sur l'arsenic contenu dans la fonte. — Sur l'acide tantalique. — Dosage de l'acide carbonique et sulfhydrique dans les eaux minérales. — Préparation des éthers formiques. — Sur l'essence de bergamotte. — Préparation du telluréthyle. — Sur l'acide sulfonaphtalique. — Composition du guano. — Hydrate d'acide sulfhydrique cristallisé. — Sur l'essence d'orange. — Préparation de l'essence de spirée. — Sur l'acide phosphoreux. — Action du chlore sur les oxydes de fer, de manganèse et de tungstène. — Sur l'acide lithofellique. — Sur la teneur en uranium de la pechblende. — Extraction du sélénium du sélénure de plomb. — Préparation de l'urane. — Nouveau gisement de vanadium. — Sur le diamant. — Sulfate double de plomb et d'ammoniaque. — Transformation de l'acide benzoïque en acide hippurique dans l'organisme vivant. — Sur les quinones. — Sur la narcotine et ses produits de décomposition. — Sur l'acide quinquartique. — Préparation du phosphore incolore. — Combinaison d'acide cyanique hydraté avec l'acide chlorhydrique. — Préparation du lactate de protoxyde de fer. — Sur l'essence du sapin. — Composition de l'aventurine. — Sur la cannelle blanche. — Sur l'éther butyrique. — Sur l'odeur du castoréum. — Sur l'euchroïte. — Sur la présence de l'acide quinique dans l'aubier de sapin. — Analyse de l'acide rutique. — Séparation de l'oxyde d'urane d'avec le nickel, le cobalt et le zinc. — Sur la cryptolith. — Sur l'urée contenue dans le suc des fruits. — Action du zinc sur l'acide sélénique. — Décomposition de l'amygdaline par les acides. — Présence de l'urée dans l'humeur vitreuse de l'œil. — Sur le titane. — Sur un dérivé arsenical de l'acide butyrique. — Sur la teneur en allantoin de l'urine du veau. — Action du chlore sur l'acide lactique. — Séparation du nickel et du cobalt. — Sur l'azoture de bore. — Sur les combinaisons amidées du wolfram. — Sur le chlorure de titane et de cyanogène. — Préparation de l'acide cyanhydrique anhydre. — Action de l'arsenic, de l'antimoine et de l'étain sur le chlorure de soufre. — Sur le résidu de la dissolution de la fonte. — Préparation de l'acide titanique pur. — Cyanure de cuivre cristallisé. — Sur le phosphore de tungstène. — Préparation de l'alcool méthylique pur. — Etat passif du fer météorique. — Influence de la pression sur les combinaisons. — Préparation de l'hydrate de potasse pur. — Sur le camphre de l'essence de sassafras. — Réaction sur l'aniline. — Fermentation de l'allantoin. — Préparation du calomel par voie humide. — Préparation de l'acide plombique. — Sur l'alcool cuminique. — Sur le chloroforme. — Formation du sulfochlorure de phosphore. — Sur le tungstène et le molybdène

inétalliques. — Sur le silicium. — Préparation de la styracine. — Sur la préparation de l'acide molybdique cristallisé. — Sur l'azoture de silicium. — Sur le siliciure de manganèse et l'hydruure de silicium. — Sur les azotures de tungstène et de molybdène. — Sur le chrome. — Sur le sélénio-cyanaure d'allyle. — Sur les météorites. — Sur une base organique du coca. — Sur l'aribine. — Formation de l'acétylène. — Mémoires sur le bore, le silicium et le titane (en commun avec M. H. Sainte-Claire Deville). — Sur le silicium (en commun avec M. Ruff). — Sur le tellure-méthyle (en commun avec M. J. Dean). — *Les mémoires suivants en commun avec M. J. Liebig* : Sur l'acide mellique. — Sur l'acide cyanurique. — Sur quelques chromates métalliques. — Sur l'acide sulvonique. — Sur le benzoïde. — Sur l'éthérification par le fluorure de bore. — Préparation de l'amygdaline. — Sur l'acide urlique. — Sur l'alloxane. — Sur l'acide opianique. — Nouveaux produits de décomposition de l'urée. — Sur la thialdine et la séléaldine. — Sur l'acide bézoardique (en commun avec M. Merklein). — Sur la matière colorante de l'émeraude. — Formation de l'acide azoteux par l'ammoniaque. — Combinaisons du magnésium et du calcium avec l'aluminium. — Séparation du cuivre et du palladium. — Sur l'osmium. — Sur le cérium. — Préparation du thallium. — Formation du peroxyde d'argent par l'ozone.

### WURTZ (A.).

Sur l'acide hypophosphoreux. — Sur l'hydruure de cuivre. — Transformation de la fibrine en acide butyrique. — Sur l'albumine soluble. — Constitution des acides du phosphore. — Formation de l'uréthane par le chlorure de cyanogène et l'alcool. — Sur l'acide sulfophosphorique et l'oxychlorure de phosphore. — Sur les combinaisons du cyanogène. — Sur les combinaisons des acides cyanique et cyanhydrique avec les oxydes d'éthyle, de méthyle, d'amyle et produits qui en dérivent. — Sur les ammoniacs composées. — Action de la potasse sur la caféine. — Recherches sur les urées composées. — Nouveau mode de formation de l'éther carbonique. — Sur l'alcool butylique. — Sur les dédoublements des éthers cyaniques. — Théorie des amides. — Sur les combinaisons glycériques. — Nouvelle classe de radicaux organiques. — Sur un nouveau mode de formation de l'éther ordinaire et de ses homologues. — Sur l'acétal. — Sur les glycols (sept mémoires). — Sur l'aldéhyde et le chlorure d'acétyle. — Sur quelques bromures d'hydrogènes carbonés. — Sur la formation artificielle de la glycérine. — Sur l'acide caproïque. — Constitution de l'acide oxallique. — Sur la liqueur des Hollandais. — Sur un nouvel acide lactique. — Sur la basicité des acides. — Sur l'oxyde d'éthylène. — Présence de l'urée dans le chyle et la lymphe. — Synthèse des bases oxygénées. — Constitution de l'acide lactique. — Transformation du gaz oléifiant en acides organiques complexes. — Sur la théorie des types. — Sur les combinaisons polysiliciques. — Nouveau mode de formation de quelques hydrogènes carbonés. — Transformation de l'aldéhyde en alcool. — Sur un isomère de l'alcool amylique. — Sur les hydrates des hydrogènes carbonés. — Synthèse de quelques carbures d'hydrogène. — Action du chlorure de zinc sur l'alcool amylique. — Transformation de l'aldéhyde en acétal (en commun avec M. Frapollin). — Recherches sur l'acide lactique (en commun avec M. Friedel). — Sur l'isomérisation dans les alcools et dans les glycols. — Sur le dihydrate de diallyle et sur les combinaisons diallylliques. — Sur les produits d'oxydation de l'hydrate d'amylène. — Sur les densités de vapeur anormales. — Synthèse du chlorure de thionyle, du méthyle-allyle, de la névrine, de l'éthyle-vinyle et d'acides aromatiques. — Sur une nouvelle classe d'urées composées. — Sur une nouvelle classe d'ammoniacs composées. — Transformation des carbures aromatiques en phénols. — Sur un homologue et un isomère de la choline. — Sur les bases oxygénées. — Sur le crésol solide. — Action du chlore sur l'aldéhyde. — Sur un aldéhyde-alcool. — Sur les densités de vapeur du perchlorure de phosphore et du sel ammoniac. — Sur l'aldol. — Sur le paralol. — Sur la composition de quelques phosphites. — Sur un polymère de l'oxyde d'éthylène. — Sur quelques dérivés du dialdol. — Sur la loi d'Avogadro et d'ampère. — Sur la loi des

volumes de Gay-Lussac et sur la notation atomique. — Sur l'alcoolate de chloral. — Sur les bases dérivées de l'aldol-ammoniaque. — Sur l'hydrate de chloral. — Sur le ferment digestif du carica-papaya (en commun avec M. Bouchut). — Sur la polymérisation de l'oxyde d'éthylène.

### ZININ (N.).

Sur la série benzoïque. — Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur la nitro-naphtaline et la binitro-benzine. — Action du sulfhydrate d'ammoniaque sur quelques corps organiques et sur les acides conjugués des combinaisons chloro-naphtaliques. — Sur l'azobenzide. — Réactions de l'essence de moutarde sur les bases organiques. — Sur l'azobenzide, l'azoxybenzide et la séminaphtalidine. — Sur l'acide anisamique. — Sur les urées composées. — Sur la production artificielle de l'essence de moutarde. — Nouveaux corps de la série du propylène. — Action de la benzoïne sur les radicaux acides. — Sur quelques dérivés de la naphtalidine. — Dérivés de l'azoxybenzide. — Sur le benzyle. — Sur l'introduction de l'hydrogène dans les combinaisons organiques. — Sur l'hydrobenzoïne. — Sur le nitrobenzile. — Recherches sur la benzoïne. — Sur la série stilbique. — Sur l'oxylépidène.

---





# TABLE DES MATIÈRES

---

## PREMIÈRE PARTIE

La chimie des anciens. . . . .	3
Les alchimistes. . . . .	5
Jean Rey. . . . .	20
Jean Mayow. . . . .	21
Stahl. — Théorie du phlogistique. . . . .	23
Bergmann. . . . .	27
Scheele. . . . .	28
Priestley. . . . .	30
Ingen-housz. — Sennebier. — Théodore de Saussure. . . . .	33
Lavoisier. . . . .	36
Cavendish. . . . .	43
Bayen. . . . .	45
Guyton-Morveau. — Nomenclature chimique. . . . .	46
Humphry Davy. . . . .	47
Faraday. . . . .	53
Becquerel père. . . . .	55
Klaproth. . . . .	58
Berthollet. . . . .	59
Gay-Lussac. . . . .	61
Thénard. . . . .	69
Berzelius. . . . .	74
Fourcroy. . . . .	79
Vauquelin. . . . .	81
Laugier. . . . .	83
Berthier. . . . .	85
Wollaston. . . . .	89
Serturmer. . . . .	90
Dulong. . . . .	91
Ebelmen. . . . .	92
Regnault. . . . .	98
Rivot. . . . .	99
Pelouze. . . . .	100
Braconnot. . . . .	101
Liebig. . . . .	103
Mitscherlich. . . . .	106
Magnus. . . . .	107

Graham. . . . .	108
H. Rose. . . . .	109
Laurent et Gerhardt. . . . .	110
Les pharmaciens chimistes. . . . .	112

## DEUXIÈME PARTIE

Les lois chimiques . . . . .	121
Équivalents. . . . .	125
Isomorphisme. . . . .	126
Théorie atomique. . . . .	128
Hypothèse de Prout. . . . .	130
Loi des chaleurs spécifiques de Dulong et Petit. . . . .	131
Système dualistique. — Système unitaire . . . . .	133
Groupement des éléments salins. . . . .	135
Anhydrides ou acides anhydres. . . . .	136
Notation de Gerhardt . . . . .	138
Polyatomicité. . . . .	139
Atomicité des éléments . . . . .	147
Isomérisie. — Allotropie. — Polymorphisme. . . . .	150
Affinité chimique. . . . .	158
Analyse chimique. . . . .	165
Production artificielle des minéraux. . . . .	169
Découvertes récentes sur les métalloïdes. . . . .	172
Découvertes récentes relatives aux métaux. . . . .	194
Les nouveaux métaux. . . . .	225
PRINCIPALES DÉCOUVERTES RELATIVES A LA CHIMIE ORGANIQUE. . . . .	229
Analyse organique immédiate. — Travaux de M. Chevreul. . . . .	230
Analyse organique élémentaire. . . . .	232
Principaux réactifs employés en chimie organique. . . . .	233
Synthèse organique. . . . .	239
Loi des substitutions . . . . .	241
Types chimiques . . . . .	242
Types moléculaires de Gerhardt . . . . .	243
Corps homologues . . . . .	245
Classification des substances organiques. . . . .	245
Carbures d'hydrogène. . . . .	246
Découvertes relatives aux alcools monobasiques. . . . .	255
Aldéhydes. . . . .	266
Acétones . . . . .	269
Acides dérivés des alcools monobasiques. . . . .	271
Glycocolles. . . . .	275
Phénols monatomiques . . . . .	276
Alcools polyatomiques. — Glycols. . . . .	278
Acides dérivés des alcools polyatomiques. . . . .	281
Phénols polyatomiques. . . . .	285
Glycérine . . . . .	286
Acides organiques des végétaux. . . . .	289
Alcalis organiques naturels et artificiels . . . . .	295
Amides et urées . . . . .	299
Radicaux organo-métalliques. . . . .	301

## TABLE DES MATIÈRES.

383

Matières colorantes artificielles. . . . .	302
Substances organiques neutres. . . . .	305
Fermentations . . . . .	309
Corps sécrétés par l'organisation animale . . . . .	311
Énumération des principales découvertes dues aux chimistes contemporains.. .	323

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES.



# EXPOSÉ

DE

## QUELQUES PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES CORPS

Par M. Alfred DITTE

Professeur à la Faculté des sciences de Caen.

---

### INTRODUCTION

La *matière* peut affecter deux formes qui semblent au premier abord différer totalement l'une de l'autre. Sous un premier aspect, elle se présente à nous comme universellement répandue dans l'espace, aussi bien au dedans, qu'à l'extérieur des corps qui tombent immédiatement sous nos sens; l'une des preuves de son existence est tirée de la propagation de la lumière qui, partant des confins de l'univers, arrive jusqu'à nous, ce qui ne peut être que si les astres, les plus éloignés même, parcourent leur trajectoire au sein d'un milieu capable de recevoir et de transmettre les ondulations lumineuses, les mouvements vibratoires en général. Cette substance, aujourd'hui désignée sous le nom d'*éther*, est impondérable, car puisqu'elle pénètre tous les corps nous ne pouvons en constater le poids, mais elle n'est pas pour cela un fluide immatériel, comme on l'a dit bien souvent; nous établirons sa matérialité plus tard en démontrant qu'elle est inerte, l'inertie étant seule une qualité essentielle de la matière, qu'il nous est impossible de nous figurer comme capable de modifier d'elle-même son état actuel de mouvement ou de repos.

Les corps célestes, et ceux que l'on rencontre à la surface de la terre ou dans son intérieur, se distinguent immédiatement de l'éther, en ce qu'ils sont soumis à la gravité; ils constituent la *matière pesante* directement accessible à nos organes. D'après ses caractères les plus essentiels, cette seconde forme de la substance produit sur nous le même effet qu'un ensemble de forces, dont l'une, la résistance ou l'impénétrabilité, quand on la joint à l'étendue, suffit pour définir la matière pesante et pour la distinguer de l'éther.

L'étendue, propriété que possède chaque corps d'occuper une portion déterminée de l'espace qu'on appelle son volume, est toujours comprise pour nous sous les trois dimensions; c'est par une abstraction pure que la géométrie considère des surfaces qui n'en ont que deux, des lignes qui n'en offrent plus qu'une, ou des hyperspaces qui en possèdent plus de trois. Les trois dimen

sions de l'étendue ne suffisent pas, du reste, à caractériser un corps pesant ; les images réelles que fournissent les miroirs et les lentilles, les ombres que les objets opaques éclairés par une source lumineuse projettent derrière eux, ont bien longueur, largeur, épaisseur, mais ces images, ces ombres, n'excluent pas tout autre corps du lieu qu'elles occupent ; on peut placer des écrans, par exemple, aux points qu'elles remplissent géométriquement : en d'autres termes, elles ne sont pas impénétrables, ce ne sont pas des corps ; nous voyons donc que l'*impénétrabilité* et l'*étendue* sont deux qualités nécessaires de toute substance pesante.

Toutefois, l'étendue sensible occupée par un corps n'est pas absolument remplie par ce que nous appelons matière pesante, matière dont nous mesurons la quantité par la masse qu'elle possède, c'est-à-dire par l'inertie dont elle est susceptible. La méthode expérimentale permet, dans bien des cas, de prouver l'existence de lacunes plus ou moins considérables qui se trouvent dans l'espace occupé visiblement par un corps, et, à défaut d'expérience, le seul raisonnement suffirait à établir la nécessité de ces intervalles vides ou pores. La loi des proportions multiples nous fournira l'une des démonstrations les plus nettes de ce fait, que, lors même qu'il s'offre à nous avec les apparences d'une continuité parfaite, un corps est en réalité un système discontinu, formé d'éléments continus mais séparés les uns des autres.

Loin d'être invariable, le volume qu'un corps occupe dans l'espace peut être modifié dans des limites même assez écartées. Si l'on prend comme terme de comparaison la valeur qu'il présente dans des conditions déterminées, il sera toujours possible de l'augmenter ou de le diminuer ; sa grandeur n'a donc rien d'absolu, elle peut varier dans un sens ou dans l'autre, c'est-à-dire que les éléments qui constituent le corps matériel sont susceptibles de se déplacer. Or, comme la continuité interdirait tout mouvement, il en résulte que la matière est discontinue, sans être pour cela, du reste, divisible à l'infini.

Les corps dont on peut augmenter ou diminuer le volume, qui sont dilatables ou compressibles, possèdent aussi tous, à un certain degré, la faculté de reprendre la figure et l'étendue qu'une cause extérieure leur avait momentanément enlevées ; ils sont tous, en un mot, plus ou moins élastiques : *porosité*, *compressibilité*, *élasticité*, etc., sont des propriétés que nous aurons à examiner.

La matière pesante peut offrir à nos sens l'un des trois états désignés sous le nom de *solides*, de *liquides*, ou de *gaz*. Au solide convient une forme extérieure déterminée, qui ne varie pas, ou qui change seulement avec une extrême lenteur quand on abandonne à lui-même le corps que l'on considère ; il faut pour modifier cette forme exercer un effort plus ou moins énergique. Dans un tel système, les éléments constitutifs, quelle que soit d'ailleurs leur nature, sont maintenus dans des positions respectives invariables ; il est caractérisé par une résistance à la rupture souvent très grande, et quant à sa structure interne, elle est différente suivant que l'on est en présence d'un corps homogène, comme le sont certains métaux fondus, d'une matière cristalline, ou d'une substance d'origine organisée.

Un liquide n'a pas de forme qui lui soit propre, il prend celle du vase qui le contient ; la mobilité de ses éléments est extrême, aussi la résistance à la rupture

est-elle sensiblement nulle, et les différentes portions du système peuvent-elles être, sans effort, dérangées de leurs positions relatives. Enfin, le volume d'un liquide abandonné à lui-même ne varie que faiblement, et la surface terminale de la masse en équilibre est un plan horizontal, quand on la considère en des points assez éloignés des parois, pour que l'influence de celles-ci soit nulle ou négligeable.

Les éléments d'un gaz possèdent, au plus haut degré, la propriété de pouvoir être déplacés les uns par rapport aux autres, et cela sans effort. De plus, les corps gazeux, quelque petite que soit leur quantité, remplissent la totalité de l'espace qui leur est offert, en ce sens qu'ils s'y répartissent d'une manière uniforme; ils tendent toujours à augmenter de volume, et celui qu'ils occupent ne peut être limité que par une résistance extérieure, telle que celle d'une paroi. Il nous sera plus facile, du reste, après l'étude de l'élasticité et des changements d'état, de rechercher et de caractériser les différences qui correspondent aux trois formes solide, liquide, et gaz.

---





## CHAPITRE PREMIER

### DE L'ÉLASTICITÉ

#### § 1. — DE L'ÉLASTICITÉ EN GÉNÉRAL.

Quand des particules de la matière constituent un corps limité ou un milieu indéfini, les causes qui leur ont assigné leurs positions relatives actuelles sont en quelque sorte persistantes, ou agissent continuellement; car si quelque effort intérieur vient à changer ces positions, les déplacements étant faibles et momentanés, les mêmes causes tendent à replacer les particules dans leurs situations primitives; c'est à cette tendance, à cette action constante, que Lamé a donné le nom d'*élasticité*. Pour certains corps, les déplacements peuvent atteindre une limite déterminée, et si on la dépasse, il en résulte une rupture: telles sont les matières vitreuses. Pour d'autres, au contraire, tant que les dérangements restent en dedans de la limite d'élasticité, les particules peuvent encore revenir à leur situation première, mais cette limite une fois franchie, au lieu de se séparer brusquement suivant une surface de rupture, elles conservent, avec plus ou moins de fidélité, le nouvel arrangement qui leur a été communiqué: tels sont la plupart des métaux, chez lesquels cette aptitude à conserver d'une façon permanente certaines déformations, constitue la *malleabilité*, la *ductilité*. Il est à remarquer que, dans la grande majorité des cas, les corps de la première catégorie sont mauvais conducteurs de la chaleur et de l'électricité, tandis que ceux du second groupe transmettent aisément les mouvements calorifique et électrique; les différences dans l'élasticité se montrent donc comme reliées d'une façon certaine au mouvement de l'éther à l'intérieur des corps.

Les solides ayant une forme et un arrangement particulière déterminés, peuvent être regardés comme des systèmes dans lesquels l'équilibre est possible, quoique les pressions soient obliques aux éléments sur lesquels elles s'exercent; la résistance au glissement fait équilibre aux composantes tangentielles de ces pressions. D'autre part, l'équilibre peut exister à l'intérieur d'un corps solide sans que les pressions extérieures ou intérieures aient la même valeur en tous les points: c'est ainsi, par exemple, qu'un ressort, primitivement circulaire, peut subir des pressions en des points très limités comme les extrémités d'un diamètre, éprouver une déformation notable, mais acquérir un nouvel état d'équilibre. Il résulte de là que l'étude de l'élasticité des solides doit nécessairement présenter des complications considérables; l'examen attentif des circonstances diverses, dans lesquelles un solide peut se trouver placé, permet de réduire toutes les questions d'élasticité qui s'y rapportent à des pro-

blèmes de mécanique, dans la solution desquels l'expérience n'intervient que pour la détermination de deux constantes caractéristiques.

**Coefficients fondamentaux de la théorie de l'élasticité. — Solides. —** Considérons en effet (fig. 1) un parallélépipède rectangle, dont les faces A, A' sont parallèles au plan ZOY, les faces B, B' parallèles à ZOY et les faces C, C' parallèles à XOY. Supposons qu'il supporte sur deux quelconques A, A' de ses faces parallèles, des pressions égales entre elles, opposées de direction et normales aux faces sur lesquelles elles s'exercent. L'expérience a prouvé que tandis que

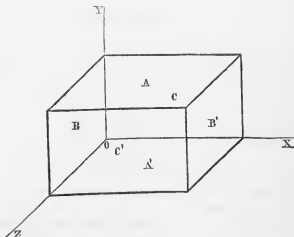


FIG. 1.

les arêtes parallèles aux pressions se raccourcissent, celles qui leur sont perpendiculaires s'allongent, et que ces variations de longueur sont proportionnelles à la pression sur l'unité de surface des faces comprimées; en appelant  $\alpha$  la diminution de l'unité de longueur suivant OZ;  $\beta$  l'augmentation de l'unité de longueur suivant OX et OY; F la pression sur l'unité de surface de A et de A'; a et b, des coefficients particuliers fournis par l'expérience, on aura :

$$\alpha = aF, \quad \beta = bF.$$

Admettons maintenant qu'une pression F' par unité de surface, se fasse sentir sur B et B', on aura de même, en appelant  $\alpha'$   $\beta'$  les variations relatives des arêtes qui se raccourcissent, et de celles qui s'allongent :

$$\alpha' = aF', \quad \beta' = bF'.$$

Enfin, si les faces C, C' supportent par unité de surface une pression égale à F'', on aura,  $\alpha''$  désignant la diminution de l'unité de longueur parallèle à OY, et  $\beta''$  l'augmentation par unité de longueur suivant les directions parallèles à OX et OZ :

$$\alpha'' = aF'', \quad \beta'' = bF''.$$

Supposons en dernier lieu que les trois systèmes de pressions  $F, F', F''$  exercent simultanément leur action dans les limites entre lesquelles les changements de dimensions restent proportionnels aux pressions; les effets produits sont indépendants l'un de l'autre, ils se superposent, et si l'on appelle  $\epsilon, \epsilon', \epsilon''$  les variations relatives de longueur suivant les trois directions  $OZ, OX, OY$ , on aura :

$$(1) \quad \begin{cases} \epsilon = \alpha - (\beta' + \beta'') \\ \epsilon' = \alpha' - (\beta + \beta'') \\ \epsilon'' = \alpha'' - (\beta + \beta') \end{cases}$$

ou bien,

$$(2) \quad \begin{cases} \epsilon = aF - b(F' + F'') \\ \epsilon' = aF' - b(F + F'') \\ \epsilon'' = aF'' - b(F + F') \end{cases}$$

en résolvant ces équations par rapport à  $F, F', F''$ , et posant conformément aux notations classiques de Lamé,

$$2\mu = \frac{a - 2b}{a(a - b) - 2b^2} \quad \lambda = \frac{b}{a(a - b) - 2b^2}$$

on en déduit :

$$(3) \quad \begin{cases} F = 2\mu\epsilon + \lambda(\epsilon + \epsilon' + \epsilon'') \\ F' = 2\mu\epsilon' + \lambda(\epsilon + \epsilon' + \epsilon'') \\ F'' = 2\mu\epsilon'' + \lambda(\epsilon + \epsilon' + \epsilon'') \end{cases}$$

Ces valeurs de  $F, F', F''$  montrent que les pressions, et par suite les réactions élastiques du parallépipède qui leur sont égales, peuvent être exprimées en fonction des  $\epsilon$ , variations relatives de longueur des arêtes, et de deux coefficients constants  $\lambda$  et  $\mu$ , qui sont les éléments fondamentaux de la théorie de l'élasticité. Quant aux signes, on considérera les  $\epsilon$  comme affectés du signe + quand ils correspondront à des accroissements de longueur, du signe - dans le cas contraire; les  $F$  seront regardés comme positifs quand ils agiront pour produire des tractions, comme négatifs quand ils correspondront à des pressions exercées.

Si  $\theta$  représente la dilatation cubique du parallépipède on a, en raison de la petitesse des déformations élastiques :

$$\theta = \epsilon + \epsilon' + \epsilon''$$

d'où :

$$(4) \quad \begin{cases} F = 2\mu\epsilon + \lambda\theta \\ F' = 2\mu\epsilon' + \lambda\theta \\ F'' = 2\mu\epsilon'' + \lambda\theta \end{cases}$$

Les équations (4) montrent que chaque pression, et par conséquent chaque réaction élastique, est la somme de deux termes, l'un  $\lambda\theta$ , proportionnel à la dilatation cubique, l'autre proportionnel à la dilatation linéaire  $\epsilon$  parallèle à la pression que l'on considère.

*Liquides.* — Un parallépipède liquide ne pourrait être en équilibre que si les pressions exercées sur ses faces étaient égales; et l'on sait en outre que

l'accroissement de densité, ou la diminution de volume du liquide, serait proportionnel à la pression. On aurait donc :

$$F = F' = F'' = \lambda \theta.$$

La théorie de l'élasticité des solides pourra donc s'appliquer aux liquides, à la condition de poser pour ces derniers  $\mu = 0$ . Il suit de là que si pour certains corps  $\mu$  est très petit sans être nul, ces corps solides se rapprocheront beaucoup des liquides par l'ensemble de leurs propriétés ; telles sont les matières pâteuses, molles ou visqueuses, qui présentent entre les solides et les liquides tous les degrés intermédiaires. — Il est donc impossible que  $\lambda$  et  $\mu$  aient entre eux quelque relation générale indépendante de la nature des corps ; les recherches expérimentales entreprises pour déterminer une telle relation ne pouvaient donner, et n'ont en réalité donné, aucun résultat.

## § 2. — ÉLASTICITÉ DES SOLIDES.

Les deux constantes  $\lambda$  et  $\mu$  sont les deux éléments fondamentaux de la théorie de l'élasticité ; l'analyse des conditions de l'équilibre intérieur d'un solide élastique, montre en effet, qu'il existe en chacun de ses points trois directions rectangulaires, variables d'ailleurs d'un point à l'autre, et telles, que les éléments perpendiculaires à ces directions supportent des actions normales. Donc un parallélépipède infiniment petit, construit sur ces trois directions comme arêtes, se trouve dans le cas de celui que nous avons précédemment considéré, et si l'on exprime les relations qui existent entre les pressions que supportent les faces, et les variations de longueur des arêtes infiniment petites, on aura les équations différentielles du problème considéré ;  $\lambda$  et  $\mu$  étant connus, la question sera alors ramenée à un calcul de mécanique, qui pourra du reste présenter des difficultés plus ou moins grandes. Tout se réduit donc à déterminer  $\lambda$  et  $\mu$ , mais la mesure de ces deux constantes présente de telles difficultés expérimentales, que jusqu'à présent elles ne sont exactement connues pour aucun corps.

## § 3. — ÉLASTICITÉ DES LIQUIDES.

S'il s'agit non plus d'un solide, mais d'un liquide, on sait que, dans tout liquide en équilibre, les pressions sont normales aux éléments sur lesquelles elles s'exercent, de sorte qu'il n'y a pas de résistance au glissement ; on en déduit facilement les deux théorèmes fondamentaux de l'hydrostatique : 1° la pression que supporte un élément quelconque au sein d'un liquide en équilibre est constante, quelle que soit l'orientation de cet élément ; 2° le principe de Pascal, ou d'égale transmission des pressions dans tous les sens. L'étude de l'élasticité des liquides se réduit dès lors à celle de leur compressibilité ; mais les liquides étant renfermés dans des enveloppes solides qui subissent, elles aussi, l'effet de la pression, les nombres fournis par les mesures directes correspondent à des compressibilités apparentes. Pour passer de ces dernières aux compressibilités absolues, il faudrait faire subir aux résultats trouvés par Regnault, des corrections dans l'expression desquelles entreraient les valeurs de

$\lambda$  et de  $\mu$  relatives à la matière qui constitue l'enveloppe du piézomètre ; or ces valeurs sont inconnues.

#### § 4. — ÉLASTICITÉ DES GAZ.

Dans une masse gazeuse en équilibre, les pressions que les divers éléments supportent sont, comme au cas des liquides, normales à la direction de ces éléments, ce qui conduit aux mêmes conséquences. L'étude de la compressibilité des gaz a été poussée beaucoup plus loin que celle des liquides, elle a fourni des résultats d'une importance capitale.

Lorsque Otto de Guericke, à l'aide d'un mécanisme convenablement disposé, fut arrivé à extraire l'air des récipients qui en contiennent, parmi les nombreuses et mémorables expériences qu'il effectua à l'aide de son *Antlia pneumatica*, devenu aujourd'hui la machine pneumatique, l'élasticité de l'air fut de toutes ses propriétés, celle qui exerça le plus son esprit investigateur ; il y revint à plusieurs reprises, et varia ses expériences d'une manière très ingénieuse pour montrer, entre autres choses, comment une bulle d'air peut, en vertu de son élasticité seule, faire équilibre à tout le poids de l'atmosphère ; c'est là même ce qui le conduisit à imaginer, vers 1650, l'appareil connu sous le nom d'hémisphères de Magdebourg.

Robert Boyle fut l'un des premiers à connaître l'invention et les expériences d'Otto de Guericke ; avec l'aide de R. Hooke, il modifia les dispositions de l'appareil pour en atténuer les défauts, et publia en 1659 la description de son instrument perfectionné. Non seulement il répéta les expériences de Magdebourg, mais il en imagina de nouvelles, et s'attacha particulièrement à mettre en lumière l'importance de ce fait, qu'une petite quantité d'air enfermée dans un vase, peut faire équilibre par son élasticité, à une colonne de mercure de 28 pouces de hauteur. Il l'explique, en disant qu'au moment où on l'enferme, cette petite quantité d'air présente même densité et même élasticité que l'air atmosphérique extérieur, au sein duquel elle se trouvait d'abord, et que c'est par son élasticité, équipollente à la pression de l'atmosphère, qu'elle fait équilibre à la colonne de mercure. Cette explication fut rejetée par la presque unanimité des physiiciens contemporains, et pour réfuter les théories de ses adversaires, Boyle fit sur la diminution qu'éprouve le volume de l'air, quand son élasticité augmente par suite de la compression, une série d'expériences pleines d'intérêt, qui le conduisirent à la découverte d'une loi que Mariotte en France formulait presque au même instant.

**Lois de compressibilité des gaz. — Expériences de Mariotte.** — Dans un traité *De la nature de l'air*, publié à Paris en 1676, Mariotte exposa ses recherches relatives à la loi connue en France sous le nom de loi de Mariotte, en Angleterre sous celui de loi de Boyle. Après avoir établi quelques notions préalables sur l'élasticité de l'air, le savant français était arrivé à poser nettement le problème : La première question, dit-il, qu'on peut faire là-dessus, est de savoir si l'air se condense précisément selon la proportion des poids dont il est chargé, ou si cette condensation suit d'autres lois et d'autres proportions.

Le raisonnement suivant le conduisit à la solution qu'il cherchait : l'expérience

prouve que l'air se condense davantage quand il est chargé d'un plus grand poids; il en résulte que, si l'air atmosphérique devenait plus léger, sa partie la plus basse se dilaterait plus qu'elle ne l'est dans les conditions habituelles; de même, si l'air devenait plus pesant, cette partie inférieure se condenserait davantage. On en doit conclure que la condensation de l'air atmosphérique près de la surface terrestre se fait en une certaine proportion du poids dont il est chargé, et qu'en l'état où il se trouve, il fait précisément équilibre par son élasticité à tout l'air qu'il soutient. Si donc on met dans un baromètre du mercure avec de l'air, puis qu'on fasse l'expérience de Toricelli, le mercure ne restera pas soulevé à 28 pouces dans le tube; en effet, l'air emprisonné dans ce tube fait équilibre par son élasticité au poids de la colonne d'air de même largeur, qui s'étend de la surface du vaisseau à la limite supérieure de l'atmosphère, par conséquent le mercure du tube n'étant équilibré par rien, va se mettre à descendre. Mais à mesure qu'il descend, l'air occupe un plus grand volume, sa réaction élastique ne suffit plus pour maintenir l'équilibre entre elle et le poids de tout l'air supérieur, il est donc nécessaire qu'une partie du mercure demeure soulevée, à une hauteur telle, que ce mercure fasse équilibre à la portion du poids de l'atmosphère que l'air du tube, après diminution de son élasticité, ne peut plus soutenir. Or, si l'air se condense en proportion des poids dont il est chargé, il faut que, si l'on a fait une expérience dans laquelle le mercure reste dans le tube à une hauteur de 14 pouces, par exemple, l'air renfermé occupe après l'expérience un volume double de celui qu'il présentait auparavant, pourvu que, dans le même moment, des baromètres sans air présentent une élévation de mercure précisément égale à 28 pouces.



FIG. 2.

Pour obtenir des preuves expérimentales de l'exactitude de son raisonnement, Mariotte fit, avec le concours de Hubin, habile constructeur de baromètres, l'expérience que voici :

« Nous nous servîmes, dit-il, d'un tuyau de 40 pouces, que je fis remplir de mercure jusqu'à 27 pouces et demi, afin qu'il y ait de l'air occupant une longueur de 12 pouces et demi, et que le tube étant plongé de 1 pouce dans du mercure, par son extrémité inférieure, il y ait 39 pouces de reste pour contenir 14 pouces de mercure et 25 pouces d'air dilaté au double. Je ne fus pas trompé dans mon attente, car le bout du tube renversé ayant été plongé dans le mercure du réservoir, celui du tube descendit, et après quelques balancements, s'arrêta à 14 pouces de hauteur; par conséquent, l'air enfermé, qui occupait alors 25 pouces, était dilaté au double de celui qu'on y avait mis et qui occupait 12 pouces et demi. » (*Œuvres de Mariotte*, in-4°, la Haye, 1740. — *De la nature de l'air*, p. 151 et suivantes.)

Mariotte varia les expériences afin de prouver que la condensation de l'air se

fait selon la proportion des poids dont il est chargé ; il se servit en particulier du tube AGB recourbé et fermé à l'une de ses extrémités, que l'on emploie aujourd'hui encore sous le nom de tube de Mariotte (fig. 2). Sans lui donner le nom de loi, il appelle simplement « *une règle de la nature* » le fait général que ses expériences servaient à démontrer, à savoir, la condensation de l'air proportionnellement aux poids qu'il supporte. Il n'applique qu'à l'air seul, cette « règle de la nature », sans lui supposer l'extension qu'on lui a prêtée depuis, et il s'est contenté de faire varier les pressions dans des limites peu étendues.

Les expériences de Mariotte et de Boyle furent répétées avec succès par un grand nombre de physiciens, Amontons, Muschenbrœk, S'Gravesande, Shuckbourg, Fontana, Roy, etc.; tous trouvèrent qu'une certaine quantité d'air soumise à des pressions successivement doubles, triples, quadruples, etc., de la pression atmosphérique, se réduit à la moitié, au tiers, au quart, etc., de son volume primitif; peu à peu le fait général présenté d'abord par Mariotte, d'une manière restreinte, comme une règle de la nature, est devenu la *loi de Mariotte* à laquelle on donne habituellement cet énoncé beaucoup trop général :

*La température demeurant invariable, le volume occupé par une masse donnée, d'un gaz quelconque, est en raison inverse de la pression qu'elle supporte. En d'autres termes, les densités des gaz sont proportionnelles à leurs pressions, quand on les considère à température égale.*

*Expériences anciennes.* — Les physiciens reconnurent bientôt que l'on s'était trop pressé d'étendre aux autres gaz ce que Mariotte n'avait énoncé que pour l'air. Van Marum fut l'un des premiers à s'apercevoir que lorsqu'on soumet aux mêmes pressions, de l'air et du gaz ammoniac, le volume de ce dernier diminue bien plus vite que celui de l'air; il constata que l'ammoniaque devient liquide alors que l'air n'est guère réduit qu'au tiers de son volume primitif. En 1826, Erstedt et Swendsen montrèrent que l'acide sulfureux, gaz facile à liquéfier, se comprime sensiblement plus que ne l'indique la loi, surtout quand il se rapproche de l'instant auquel il se liquéfie.

On ne connaissait que ces deux faits isolés, quand Despretz, reprenant cette étude, montra par des expériences concluantes que, même à une grande distance de leur point de liquéfaction, beaucoup de gaz ne suivent pas la loi de Mariotte. A l'aide d'un piston à vis P (fig. 3), il comprimait de l'eau dans un cylindre épais en verre C au fond duquel étaient disposées deux éprouvettes graduées EE', égales

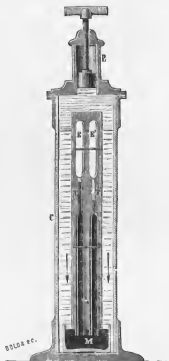


FIG. 3.

entre elles, étranglées en leur partie moyenne  $TT'$ , et maintenues par l'eau qui remplit le cylindre, à une même température; ces éprouvettes plongeaient par leur partie inférieure dans du mercure  $M$  qui occupait le fond du cylindre, et contenaient l'une de l'air, l'autre un gaz différent. Il reconnut que lorsque l'on comprimait l'eau et par suite le mercure et les gaz, en enfouissant le piston, le mercure montait plus vite dans l'éprouvette qui renfermait les gaz ammoniac, acide sulfureux, cyanogène, hydrogène sulfuré, et que la différence était sensible dès la seconde atmosphère. L'hydrogène se comprima comme l'air jusqu'à 16 atmosphères environ, puis moins que lui, présentant ainsi une exception remarquable que les expériences ultérieures ont confirmée. Les recherches de Despretz poussées jusqu'à 28 atmosphères prouvent tout d'abord que, si l'air suit rigoureusement la loi de Mariotte, il est le seul à le faire, et conduisent immédiatement à se poser cette question : l'air lui-même obéit-il rigoureusement à la loi?

Boyle, de son côté, avait cru remarquer que, pour des pressions supérieures à 4 fois celle de l'atmosphère, l'air se comprimait moins qu'il aurait dû le faire en suivant la loi énoncée; Muschenbroek arrivait à une conclusion analogue.

Dans des expériences poussées jusqu'à 8 atmosphères, Sulzer trouva, contrairement à ce qui précède, que, dès la pression d'une seule atmosphère, le volume de l'air diminue bien moins que ne l'indique la loi. Robison attribuant les divergences observées par Sulzer à ce qu'il s'était servi d'air incomplètement desséché, opéra successivement avec de l'air séché sur de la chaux vive, avec de l'air humide, enfin avec de l'air chargé de vapeur de camphre; il trouva des différences encore plus grandes que celles qui s'étaient présentées dans les recherches de Sulzer.

En 1826, Erstedt et Swendsen conclurent d'une série d'expériences effectuées avec un appareil plus parfait que ceux de leurs devanciers, que jusqu'à 8 atmosphères, l'air suit à peu près exactement la loi de Mariotte; toutefois, les faibles différences toutes positives qu'ils obtinrent, semblaient indiquer que ce gaz se comprime en réalité un peu plus que ne l'indique la loi. Admettant comme exactes les expériences effectuées sous des pressions faibles, ces savants essayèrent de résoudre la question, en comparant sous des tensions élevées la densité de l'air à la pression qui s'exerce sur lui; on en comprimait dans le réservoir d'un fusil à vent, et l'augmentation de poids de l'appareil permettait de calculer la densité du gaz. Quant à la pression, elle était évaluée, à l'aide d'une soupape d'acier adaptée au réservoir, et maintenue fermée par un poids mobile le long d'un bras de levier équilibré. Ils trouvèrent par ce moyen, que jusqu'à 68 atmosphères, l'air ne s'écarte pas sensiblement de la loi de Mariotte.

Dans toutes ces expériences les causes d'erreurs étaient nombreuses, la mesure des pressions et celle des volumes manquaient de précision; la température des gaz variait par le fait même de leur compression; on opérait enfin sur des gaz incomplètement desséchés, et il est facile d'établir que, pour réduire dans un rapport donné le volume d'une masse d'air saturée de vapeur d'eau, il suffit d'exercer une pression moindre, que pour diminuer dans le même rapport la même masse d'air sec pris à la même pression initiale. En vérité, l'air qui servait dans les expériences était loin d'être saturé de vapeur d'eau, mais la cause d'erreur n'en subsistait pas moins, et d'autant plus grande qu'elle croît avec les pressions auxquelles le gaz est soumis.



A la suite de nombreux accidents survenus dans les chaudières des machines à vapeur, le gouvernement, désireux d'en prévenir le retour, demanda en 1829 à l'Académie des sciences, de faire mesurer les tensions maxima de la vapeur d'eau aux diverses températures, et d'indiquer les règles à suivre dans la construction des chaudières, et des soupapes de sûreté. L'Académie chargea de cette étude une commission composée de quatre de ses membres, Dulong, Arago, de Prony et Girard, et dont Dulong fut à peu près le seul membre actif. Il imagina pour mesurer la tension maxima de la vapeur d'eau, de la comparer à celle de l'air comprimé, ce qui l'amena à examiner d'abord la loi de compressibilité de ce gaz.

*Expériences de Dulong et Arago.* — La méthode de Dulong est identique en principe à celle de Mariotte, mais il employa des appareils dépassant en étendue

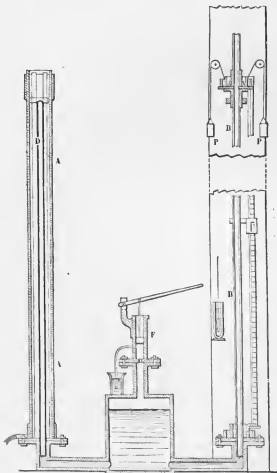


FIG. 4.

et en précision tous ceux qui avaient été construits jusqu'alors. L'air était comprimé dans un tube D (fig. 4) gradué en parties d'égale capacité, et entouré d'un

manchon de verre A, à l'intérieur duquel circulait un courant d'eau de température constante. Les pressions étaient mesurées par une colonne de mercure s'élevant dans un tube vertical B parallèle au tube divisé et communiquant avec lui. Ces deux tubes étaient mis, par l'intermédiaire d'un troisième, en relation avec un réservoir contenant du mercure, et au-dessus de lui de l'eau comprimée avec une pompe F, permettait d'élever dans les deux tubes verticaux à la fois le niveau de la colonne mercurielle. Il suffisait de mesurer d'une part le volume de l'air, de l'autre la pression qu'il supportait, c'est-à-dire, la hauteur de la colonne de mercure qui s'élevait dans le tube ouvert librement dans l'atmosphère.

Dans trente-neuf expériences faites sur une même masse d'air, soumise à des pressions comprises entre 1 et 27 atmosphères, les différences entre les résultats du calcul et ceux de l'observation ne s'élevèrent nulle part à un centième; ces divergences n'allant pas en augmentant avec la pression, comme cela aurait dû se produire si elles avaient été dues à une déviation réelle de la loi, Dulong et Arago en conclurent que, jusqu'à vingt-sept atmosphères, la loi de Mariotte est bien la loi de compressibilité de l'air, que

leurs expériences le vérifiaient directement, et que selon toute apparence la même loi peut être étendue sans erreur notable beaucoup au-dessus de cette limite.

Ces physiciens avaient installé leur grand manomètre dans une tour située au milieu des bâtiments du lycée Henri IV, et ils comptaient s'en servir pour étudier la loi de compressibilité d'un certain nombre de gaz que Despretz n'avait soumis, comme on l'a vu (p. 11), qu'à des pressions peu élevées; mais l'administration des bâtiments civils leur supprima la jouissance du local où les appareils étaient établis, il fallut donc abandonner les expériences projetées; ce n'est que plus tard, et avec un appareil tout différent, que Pouillet reprit l'étude des gaz autres que l'air.

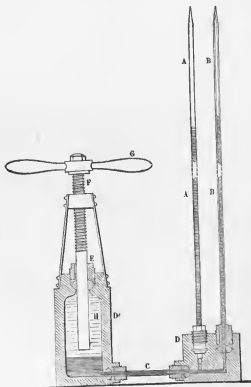


FIG. 5.

*Expériences de Pouillet.* — Deux tubes verticaux de cristal A, B (fig. 5), exactement calibrés, sont fixés par leur partie inférieure dans une monture métallique solidement vissée sur un réservoir de fonte D. Celui-ci

est relié par un tube horizontal C avec un second réservoir D', à l'intérieur duquel on peut enfoncer plus ou moins un piston plongeur H, au moyen d'une vis F dont il est muni à sa partie supérieure, et qui se meut dans un écrou E fixé au-dessus du réservoir; celui-ci contient, au fond, une certaine quantité de mercure, puis de l'huile qui remplit la capacité non occupée par le métal; enfin les tubes verticaux sont effilés et ouverts à leur partie supérieure. Pour faire une expérience, on enfonce le piston de manière à comprimer l'huile, et par suite le mercure qui s'élève jusqu'au haut des tubes, on met ceux-ci en communication avec des réservoirs contenant à l'état de pureté les gaz sur lesquels on doit opérer, puis on remonte le piston. Le mercure descend dans les tubes de cristal qui se remplissent de gaz, et l'on ferme au chalumeau leur pointe effilée. Si l'on enfonce alors le piston de nouveau, le métal refoulé comprime les masses gazeuses, et l'on peut comparer entre eux les volumes qu'elles occupent sous des pressions très différentes, au moyen d'une fine division tracée sur les tubes.

Pouillet poussa ses expériences jusqu'à cent atmosphères environ; il trouva que les gaz faciles à liquéfier, acide sulfureux, ammoniacque, acide carbonique, protoxyde d'azote, se compriment plus que l'air dès que leur volume est réduit au tiers ou au quart de sa valeur primitive, et que les différences augmentent avec la pression; les protocarbure et bicarbure d'hydrogène, qui ne se liquéfient pas sous des pressions de 80 à 100 atmosphères, ont néanmoins une compressibilité sensiblement supérieure à celle de l'air; l'oxygène, l'hydrogène, l'azote, son bioxyde et l'oxyde de carbone suivent dans leur compression la même loi que l'air atmosphérique; le tableau ci-dessous résume les résultats numériques de ces expériences, les nombres des quatre dernières colonnes sont obtenus en divisant le volume observé sous une certaine pression, par le volume de l'air sous la même pression.

PRESSIONS.	VOLUMES THÉORIQUES.	CO <sup>2</sup>	AzO	C <sup>2</sup> H <sup>4</sup>	C <sup>2</sup> H <sup>2</sup>
Atmosphères.					
1	1,00	1,000	1,000	1,000	1,000
2	0,50	1,000	0,996	0,998	0,994
4	0,25	1,000	0,988	0,995	0,989
5	0,20	0,989	0,983	0,992	0,986
6,67	0,15	0,980	0,971	0,989	0,983
10	0,10	0,965	0,956	0,981	0,972
20	0,050	0,919	0,896	0,956	0,955
25	0,040	0,880	0,849	0,951	0,948
33,3	0,030	0,808	0,787	0,951	0,931
40	0,025	0,739	0,732	0,940	0,919
50	0,020	»	»	0,907	0,899
83	»	»	»	»	0,850

Enfin, Magnus, répétant en 1842 certaines expériences de Rudberg relatives à la dilatation des gaz par la chaleur, remarqua des différences qu'il n'était pas

possible d'attribuer à de simples erreurs d'observation, et qui l'amènèrent à conclure, lui aussi, que les gaz ne suivent pas tous la même loi de compressibilité.

*Imperfections de la méthode de Dulong et Arago.* — Il résulte de toutes les recherches que nous venons de signaler, que si, jusqu'à une pression de cent atmosphères, l'air se comprime comme l'indique la loi de Mariotte, il est le seul gaz à ne pas s'en écarter. Mais si l'on examine les résultats obtenus par Dulong et Arago, on remarque que les nombres observés sont un peu inférieurs à ceux que l'on calcule en admettant la loi de Mariotte comme rigoureuse, c'est-à-dire que la compressibilité vraie de l'air paraît être un peu plus grande que sa compressibilité théorique. Toutefois, une telle conclusion ne saurait être légitimement déduite de ces expériences, que si les imperfections de la méthode expérimentale n'entraînent pas avec elles des erreurs plus grandes que l'écart possible entre la compressibilité véritable de l'air, et celle qu'on déduit de l'application rigoureuse de la loi.

Or, les volumes successifs de l'air se mesurent à travers un manchon plein d'eau et l'on commet sur chaque lecture une erreur, qui peut être regardée comme constante en valeur absolue; l'erreur relative qui en résulte sur le volume, croît proportionnellement à la diminution de ce dernier. La mesure des pressions est également incertaine; les joints de la pompe de compression ne sont pas parfaits, ils occasionnent des fuites du liquide comprimé, et par suite un mouvement descendant continu de la colonne de mercure; enfin, la température de l'eau du manchon, et par conséquent celle de l'air comprimé ne sont pas absolument constantes. Il était donc impossible d'admettre les conclusions de Dulong et Arago sans vérifications nouvelles, et c'est dans le but d'effectuer des déterminations, en se mettant, autant que possible, à l'abri de l'erreur, que Regnault entreprit les mémorables recherches dont il publia les résultats en 1847 (*Mémoires de l'Académie des sciences de Paris*, t. XXI, p. 339).

*Expériences de Regnault.* — Le grand perfectionnement introduit par cet illustre physicien, consiste à rendre la sensibilité de l'appareil de mesures indépendante de la pression, puis à rendre en même temps l'erreur relative excessivement petite. Si dans un espace déterminé, on introduit une certaine masse de gaz sous une pression initiale connue, puis qu'on le comprime de manière à réduire son volume de moitié, la pression finale sera, si le gaz suit la loi de Mariotte, exactement double de la première valeur. En répétant cette double expérience avec des masses variables de gaz, de manière à donner à la pression initiale une série de valeurs croissantes, on aura, pour chacune de ces valeurs, comparé la loi de Mariotte à la loi véritable de compressibilité du gaz: tel est le principe fondamental de la méthode de Regnault. La série totale de ses expériences se trouve ainsi partagée en groupes de deux, groupes tout à fait indépendants les uns des autres, et tels que, dans tous, le volume initial et le volume final sont les mêmes, si bien que, dans toutes les expériences, l'erreur relative demeure constante, et que par suite la sensibilité de la méthode ne varie pas.

L'appareil se compose (fig. 6) d'un manomètre à air libre M' dans lequel s'élève la colonne de mercure qui, par sa hauteur, indique la pression, et d'un second tube M, vertical comme le premier, et contenant le gaz destiné à être comprimé. Ce dernier, qui a 8 à 10 millimètres de largeur et 3 mètres de longueur, communique avec le manomètre par une pièce métallique horizontale RCT dans laquelle ils sont ajustés; il est fermé à la partie supérieure par un robinet d'acier R', et sur lui sont tracés deux repères : l'un, situé vers l'extrémité inférieure, limite un certain volume que l'on prend pour unité; l'autre correspond exactement à la moitié de la capacité du tube, comprise entre le robinet d'acier et le repère inférieur; il correspond donc au volume  $\frac{1}{2}$ .

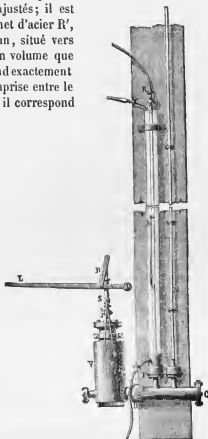


FIG. 6.

Pour faire une série d'expériences : 1° On remplit de gaz pur et sec le volume 1 sous la pression atmosphérique, et l'on refoule ce gaz en faisant monter le mercure de manière à l'amener au volume  $\frac{1}{2}$ ; on doit trouver alors, si la loi de Mariotte est exacte, que la pression est devenue égale à 2 atmosphères. 2° On remplit le volume 1 de gaz à 2 atmosphères, on comprime de manière à amener le niveau du mercure au repère qui indique le volume  $\frac{1}{4}$  et l'on doit trouver que la pression est égale à 4 atmosphères. Si l'on remplit le volume 1 de gaz sous la pression de 4 atmosphères, que l'on comprime de manière à réduire le volume de moitié, on doit trouver pour la pression nouvelle 8 atmosphères. D'une manière générale, on examine si une masse d'air qui, sous une pression P, occupe le volume 1, acquiert oui ou non la pression 2P, quand son volume devient  $\frac{1}{2}$ ,

quelle que soit d'ailleurs la valeur de  $P$ . Les volumes occupés par le gaz étant toujours très considérables, sont susceptibles d'une mesure très précise, et en amenant toujours les ménisques aux mêmes repères, on évite toute incertitude de graduation.

Le manomètre à air libre était formé de tubes de cristal de 3 mètres de longueur environ, reliés les uns aux autres par des systèmes convenables de pièces métalliques  $a$  serrées l'une contre l'autre à l'aide de colliers à gorge  $Cm$ ; chaque tube pressé par des brides métalliques contre le madrier destiné à soutenir le système, ne pesait pas d'une façon sensible sur le précédent, ce qui écartait tout danger de rupture; des repères étaient tracés sur chaque portion du manomètre, et l'observateur pouvant se déplacer verticalement le long du mât qui supportait l'appareil, relevait avec exactitude dans chaque opération, la position du niveau du mercure, d'où il concluait la valeur de la pression.

La pompe  $VS$  destinée à comprimer et à refouler le mercure, au lieu d'être, comme dans l'appareil de Dulong, située entre les deux tubes, était rejetée sur la droite; une fois la compression effectuée, elle pouvait être séparée complètement du système manométrique à l'aide d'un robinet  $R$ ; on supprimait ainsi les inconvénients dus à l'imperfection des joints de la pompe, et le niveau du mercure restait absolument immobile, aussi bien au contact du gaz comprimé, que dans le grand tube manométrique au contact de l'atmosphère.

Les données immédiates de l'observation étaient soumises à un certain nombre de corrections indispensables :

1° La pression atmosphérique au sommet de la colonne de mercure, pression que l'on doit ajouter à la longueur de cette colonne, était déduite à l'aide de la formule de Laplace de la hauteur barométrique observée au niveau du sol; si  $H$  est la distance verticale qui sépare ce niveau où la hauteur barométrique est  $h$ , du sommet de la colonne de mercure dans le tube manométrique, sommet au niveau duquel le même baromètre marquerait une hauteur  $h - \Delta h$ , les corrections à faire seront données par la formule :

$$H = 18393^m \cdot \log \frac{h}{h - \Delta h}.$$

En supposant  $h$  constamment égal à  $0^m,760$ , Regnault a calculé les corrections suivantes :

$H$ mètres.	$\Delta h$ millimètres.	$H$ mètres.	$\Delta h$ millimètres.
1	0,095	14	1,331
2	0,190	16	1,521
4	0,380	18	1,711
6	0,571	20	1,901
8	0,761	22	1,092
10	0,951	25	2,375
12	1,141		

2° La température de la colonne de mercure était mesurée en ses diverses parties, mais comme ce métal est sensiblement compressible, la valeur de sa den-

sité n'était pas la même en haut et en bas de la colonne. On déterminait par le calcul, la hauteur d'une colonne mercurielle ayant en tous ses points la densité du mercure à zéro sous la pression atmosphérique, et capable d'équilibrer la colonne soulevée. C'est cette hauteur qui servait à mesurer la pression. Regnault a établi que la correction à apporter à chaque hauteur  $z$  observée, est donnée par :

$$h - z = \frac{\mu}{2} (z - 1,52)z,$$

en appelant  $h$  la hauteur de mercure normal qui fait équilibre à la pression au niveau  $z$ , et  $\mu$  le coefficient de compressibilité du mercure qui est :

$$\mu = 0,00000463.$$

Les corrections calculées au moyen de cette formule sont les suivantes :

$z$ — mètres.	$h - z$ — millimètres.
1,00	— 0,0012
1,52	0,0000
2,00	+ 0,0024
5,00	0,0402
10,00	0,1959
15,00	0,4671
20,00	0,8538
23,00	1,1413
25,00	1,3560

3° Le tube de verre qui contient le gaz augmente de capacité à mesure que la pression augmente, mais cette variation est trop faible pour avoir une influence sensible sur les résultats; en effet, l'augmentation de la capacité intérieure n'est pas de plus de  $\frac{1}{16666}$  quand la pression s'élève de 1 à 25 atmosphères.

4° Le gaz soumis à l'expérience était entouré d'un manchon, dans lequel circulait constamment un courant d'eau froide destiné à maintenir sa température constante. Il n'en était pas rigoureusement ainsi pendant toute la durée d'une série d'expériences, mais la variation n'était que de quelques centièmes de degrés, et l'on ramenait par le calcul les volumes du gaz à ce qu'ils auraient été si la température était demeurée absolument invariable.

La valeur de ces corrections donne des indications très nettes sur le degré d'exactitude que présentent les nombres de Regnault; elle montre en même temps le haut degré de certitude que présentent les conclusions tirées de ses expériences; cependant, malgré toutes les précautions qu'il a prises pour arriver à des mesures rigoureusement exactes, il est une cause d'erreur qui lui a échappé, ou tout au moins une correction qu'il n'a pas apportée à ses mesures; elle tient à un fait que M. Debray a signalé depuis longues années à l'École normale, et qui est le suivant :

Dans les expériences de Regnault, le tube dans lequel on comprime les gaz a une hauteur de deux mètres environ; il s'ensuit que la pression qui s'exerce à sa partie supérieure, et celle qui pèse en bas, sur le mercure qui emprisonne le gaz, ne sont pas les mêmes. Elles diffèrent par le poids de la colonne gazeuse

contenue dans le tube, poids qui varie selon la pression initiale de l'expérience. On mesure en réalité la pression à la surface du mercure, tandis que c'est celle qui s'exerce sur le sommet de la colonne qu'il importerait de connaître; or, l'écart entre elles deux n'est pas négligeable. Si, par exemple, le gaz est comprimé

dans le manomètre à dix atmosphères, la différence est représentée par le poids d'une colonne de gaz de 20 mètres (en admettant que la longueur du tube soit de 2 mètres exactement) sous la pression atmosphérique et à la température de l'expérience.

Dans ses corrections, Regnault a négligé cette différence tout en tenant compte de quantités beaucoup plus petites; en effet, il a déterminé la pression sur le plan III (fig. 7) en mesurant la colonne KH de mercure, et y ajoutant la pression atmosphérique qu'il calcule en retranchant de la hauteur marquée par le baromètre au niveau III, le poids de la colonne d'air IIh.

Si la tension dans le manomètre est de dix atmosphères, la hauteur IIh équivaut à environ 7<sup>m</sup>,6 : on voit donc, que d'un côté on tient compte du poids d'une colonne d'air de 7<sup>m</sup>,60, pendant que de l'autre on en néglige une de 20 mètres dans le tube fermé.

L'introduction de ce terme de correction dans le calcul des expériences de Regnault en modifie nécessairement les résultats

numériques, mais elle n'en change pas le sens; les conclusions qu'il en a déduites ne sont donc en rien altérées.

Voici quelques nombres extraits de ses tableaux :  $V_0 P_0$  correspondent à l'état initial du gaz,  $V_1 P_1$  à l'état final, dans lequel  $V_1$  est très sensiblement la moitié de  $V_0$ .

P		$\frac{(V_0/P_0)}{(V_1/P_1)}$	T
Air atmosphérique.			
P <sub>0</sub> .....	738,72	1,001414	4°,44
P <sub>1</sub> .....	1476,25		
P <sub>0</sub> .....	2112,53	1,002765	4°,68
P <sub>1</sub> .....	4209,48		



P		$\frac{(V_o)}{(V_i)}$ $\frac{(P_i)}{(P_o)}$	T
Air atmosphérique (suite).			
P <sub>o</sub> .....	4140,82	1,003253	4°,91
P <sub>i</sub> .....	8177,48		
P <sub>o</sub> .....	6770,15	1,004286	4°,80
P <sub>i</sub> .....	13483,48		
P <sub>o</sub> .....	9336,41	1,006366	4°,70
P <sub>i</sub> .....	18551,09		
P <sub>o</sub> .....	11472,00	1,005619	4°,61
P <sub>i</sub> .....	20960,42		
P <sub>o</sub> .....	6767,50	1,008813	4°,80
P <sub>i</sub> .....	19002,13		
Azote.			
P <sub>o</sub> .....	753,96	1,001012	5°,09
P <sub>i</sub> .....	1506,24		
P <sub>o</sub> .....	1159,26	1,000996	5°,08
P <sub>i</sub> .....	2315,99		
P <sub>o</sub> .....	2159,36	1,001097	5°,44
P <sub>i</sub> .....	4311,97		
P <sub>o</sub> .....	3030,22	1,001950	5°,40
P <sub>i</sub> .....	6058,79		
P <sub>o</sub> .....	2910,05	1,002555	5°,01
P <sub>i</sub> .....	7799,55		
P <sub>o</sub> .....	2903,38	1,005541	"
P <sub>i</sub> .....	13070,53		
P <sub>o</sub> .....	4953,92	1,002952	4°,96
P <sub>i</sub> .....	9873,23		
P <sub>o</sub> .....	4953,92	1,005691	"
P <sub>i</sub> .....	15811,66		
P <sub>o</sub> .....	5957,96	1,003431	4°,86
P <sub>i</sub> .....	11875,10		
P <sub>o</sub> .....	5959,92	1,006999	"
P <sub>i</sub> .....	19027,80		
P <sub>o</sub> .....	7294,47	1,006849	4°,96
P <sub>i</sub> .....	20351,90		
P <sub>o</sub> .....	7296,36	1,007793	5°,20
P <sub>i</sub> .....	20447,12		
P <sub>o</sub> .....	8632,69	1,005769	5°,13
P <sub>i</sub> .....	20827,79		
Acide carbonique.			
P <sub>o</sub> .....	764,03	1,007597	3°,28
P <sub>i</sub> .....	1516,00		
P <sub>o</sub> .....	1414,77	1,012313	3°,31
P <sub>i</sub> .....	2789,17		
P <sub>o</sub> .....	2164,81	1,018973	3°,32
P <sub>i</sub> .....	4246,71		

P		$\left(\frac{V_0}{V_1}\right)$ $\left(\frac{P_1}{P_0}\right)$	T
Acide carbonique (suite).			
P <sub>0</sub> .....	3186,13	1,028698	3°,65
P <sub>1</sub> .....	6202,71		
P <sub>0</sub> .....	3186,13	1,087322	"
P <sub>1</sub> .....	11526,98		
P <sub>0</sub> .....	3807,18	1,077034	3°,56
P <sub>1</sub> .....	7358,21		
P <sub>0</sub> .....	4879,77	1,045625	3°,20
P <sub>1</sub> .....	9331,72		
P <sub>0</sub> .....	4876,99	1,108435	"
P <sub>1</sub> .....	14478,45		
P <sub>0</sub> .....	6820,22	1,066137	3°,16
P <sub>1</sub> .....	12792,09		
P <sub>0</sub> .....	6820,07	1,177220	"
P <sub>1</sub> .....	20284,98		
P <sub>0</sub> .....	8393,68	1,081278	3°,15
P <sub>1</sub> .....	15493,00		
P <sub>0</sub> .....	8395,27	1,169437	"
P <sub>1</sub> .....	20766,50		
P <sub>0</sub> .....	9620,06	1,099830	2°,68
P <sub>1</sub> .....	17445,23		
P <sub>0</sub> .....	9620,06	1,155787	"
P <sub>1</sub> .....	20791,02		
Hydrogène.			
P <sub>0</sub> .....	2211,18	0,998584	4°,41
P <sub>1</sub> .....	4431,14		
P <sub>0</sub> .....	3989,47	0,997578	4°,22
P <sub>1</sub> .....	7999,09		
P <sub>0</sub> .....	3989,47	0,986857	"
P <sub>1</sub> .....	20110,99		
P <sub>0</sub> .....	5845,18	0,906121	3°,92
P <sub>1</sub> .....	11732,25		
P <sub>0</sub> .....	9176,50	0,992933	3°,86
P <sub>1</sub> .....	48493,17		
P <sub>0</sub> .....	5555,32	0,996107	10°,00
P <sub>1</sub> .....	11165,36		
P <sub>0</sub> .....	10361,88	0,992327	9°,65
P <sub>1</sub> .....	20879,18		
P <sub>0</sub> .....	12513,03	0,994730	8°,95
P <sub>1</sub> .....	20576,78		

L'inspection des nombres qui précèdent montre que dans des limites comprises entre 1 et 30 atmosphères :

1° L'air atmosphérique ne suit pas rigoureusement la loi de Mariotte, il se comprime réellement un peu plus que cela ne devrait avoir lieu d'après cette

loi; les écarts sont assez considérables pour pouvoir être mesurés avec certitude.

2° L'azote présente les mêmes anomalies que l'air atmosphérique; il se comprime plus que ne l'indique la loi, et, comme pour l'air, l'écart augmente régulièrement à mesure que la pression s'élève. On peut remarquer, en outre, que l'écart augmente moins vite pour l'azote que pour l'air, ce qui rend très probable que l'oxygène s'écarte de la loi, plus encore que ces deux gaz.

3° Avec l'acide carbonique l'écart s'accroît très rapidement avec la pression initiale, de sorte que sous des pressions un peu considérables, la loi de Mariotte ne peut même pas être considérée comme une loi approchée.

4° L'hydrogène ne suit pas la loi de Mariotte mieux que les gaz précédents, mais, ce qui est très remarquable, il s'en écarte en sens contraire, il éprouve une diminution de volume moindre que ne l'indique cette loi, et sa compressibilité diminue à mesure que la pression s'élève; sa force élastique est donc comparable à celle d'un ressort métallique, qui oppose une résistance d'autant plus grande, qu'il est déjà soumis à une compression plus considérable.

Dans les expériences de Regnault, la pression ne dépassa jamais 30 atmosphères; pour savoir si les inductions tirées de leurs résultats peuvent être étendues à de très hautes pressions, il importe de considérer maintenant les recherches entreprises dans ces conditions particulières.

*Expériences de M. Cailletet.* — Pour opérer sous des pressions très considérables, M. Cailletet enferme le gaz soumis à l'expérience, dans un réservoir cylindrique de verre de 40 à 50 centimètres cubes de capacité, dont l'extrémité inférieure est ouverte et effilée, pendant que la supérieure se termine par un tube capillaire dans lequel on mesurera les gaz comprimés. Le réservoir et le tube étant pleins de gaz, sont placés dans une éprouvette d'acier à parois très résistantes, pleine de mercure et communiquant par un tube de cuivre de 1 à 2 millimètres de diamètre intérieur avec une machine de compression fondée sur la faible compressibilité de l'eau. La pression communiquée par cet appareil est très exactement mesurée à l'aide d'un manomètre spécial; au moment où elle s'exerce, l'eau comprimée refoule le mercure, qui pénètre dans le réservoir par son extrémité inférieure effilée et ouverte, le remplit tout entier, et s'introduit même dans une partie du tube capillaire, tandis que l'autre portion est occupée par le gaz comprimé. Pour déterminer le point d'affleurement du mercure, ce qui est impossible pendant l'expérience, l'appareil étant enfermé dans son enveloppe d'acier, on a doré légèrement à l'avance l'intérieur du tube capillaire par le procédé de M. Böttger. Le mercure, en s'élevant le long des parois, dissout l'or qu'il rencontre, et la hauteur du métal brillant correspond exactement à celle que le mercure a atteinte, ce qui détermine le volume occupé par le gaz.

On comprend que l'exactitude des déterminations effectuées à l'aide de cet appareil sous des pressions considérables, dépend du degré de précision avec lequel on mesure le volume du gaz, ainsi que la pression indiquée par le manomètre. M. Cailletet est arrivé, à l'aide de méthodes extrêmement ingénieuses et originales, à donner à ses mesures une très grande précision.

**Appareils manométriques.** — Les appareils manométriques sont doubles et se contrôlent. D'un côté, un levier appuyant sur une soupape très mobile; de l'autre, un manomètre particulier formé d'un cylindre de fonte rempli de mercure, sur lequel vient appuyer un disque de métal; une membrane mince en caoutchouc sépare le disque du mercure, qui ne peut ainsi s'échapper; une tige métallique fixée au centre du disque traverse un euir embouti et arrive dans un cylindre de bronze relié à la pompe de compression. Quand l'eau comprimée agit sur ce petit piston, la pression se transmet, par le disque, au mercure qui monte dans un tube vertical en verre communiquant avec le réservoir. Si donc le rapport des surfaces du petit piston et du disque est égal à  $1/100$ , on voit que pour une pression de cent atmosphères, le mercure ne s'élèvera dans le tube manométrique que de 76 centimètres. Dans l'appareil de M. Cailletet (fig. 9, N), le rapport des surfaces étant de  $1/212$ , il suffisait d'abaisser le piston de  $1/8$  de millimètre pour faire monter le mercure de  $4^m,30$ , le travail résistant était donc sensiblement nul; enfin pour vaincre l'inertie, on faisait osciller le mercure dans

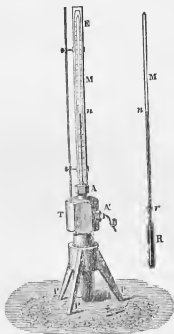


FIG. 8.

le tube vertical, autour de sa position d'équilibre, au moyen d'un petit levier qui permet d'agir sur le disque compresseur. Les indications de ce manomètre furent vérifiées jusqu'à quatre-vingts atmosphères, à l'aide d'un très grand manomètre à hydrogène, et en se servant des tables dressées par Regnault.

Pour des pressions plus élevées, l'appareil employé par M. Cailletet consiste en une sorte de thermomètre en verre, à réservoir cylindrique R (fig. 8) terminé par des calottes sphériques; le tube capillaire M soudé à ce réservoir, porte un renflement r destiné à le fixer au moyen de gutta-percha dans un ajustage A de bronze qui ferme exactement l'orifice d'un cylindre d'acier A'T à parois très résistantes; le réservoir de verre est plein de mercure et, quand par le tube A' on comprime de l'eau dans l'enveloppe d'acier, la pression se transmet extérieurement aux parois du cylindre de verre. Celui-ci diminuant de volume, chasse le mercure dans le tube capillaire à des hauteurs correspondantes à des pressions déterminées au préalable, pour

chaque manomètre. En maintenant fixe la température de l'appareil, ce qui est facile au moyen de glace, ou d'eau à température constante, on obtient des indications très exactes, et de plus, on peut donner à l'appareil une sensibilité aussi grande qu'on le désire, en faisant varier les dimensions relatives du réservoir de verre et du tube capillaire.

La graduation propre à chaque instrument a été établie par l'intermédiaire d'un manomètre à air libre et à mercure, pouvant être appliqué à la mesure des

pressions les plus élevées. Cet appareil se composait d'un tube métallique de 70 mètres de long sur 2 millimètres de diamètre intérieur, dont l'une des extrémités était soudée à un réservoir de fer plein de mercure, placé à la base d'un coteau voisin de Châtillon-sur-Seine, pendant que l'autre bout était adapté à un large tube de verre fixé lui-même sur une planchette verticale munie d'un étrier à vis; quand on comprimait le mercure dans le réservoir, il remplissait le tube flexible et s'élevait plus ou moins dans celui de verre. La partie supérieure de l'appareil pouvait être transportée sur le coteau, puis appliquée contre des jalons préalablement disposés sur la pente, et portant des repères exactement séparés les uns des autres par une hauteur verticale de 760 millimètres; on voit que la pression développée aura pour mesure la différence des niveaux du mercure dans le tube de verre et dans le réservoir. — Pour mesurer une fraction d'atmosphère, il suffisait d'appliquer verticalement contre le jalon une règle divisée en millimètres, et de faire coïncider le repère avec le zéro de cette règle. Les corrections dues à la température étaient faites à l'aide de thermomètres fixés contre les jalons.

Tel est l'appareil qui, indiquant des pressions de trente-quatre atmosphères, sert à graduer les manomètres de verre; mais la construction de ces instruments repose encore sur ce fait, que la quantité dont varie le volume d'un réservoir cylindrique en verre, comprimé seulement à l'extérieur, est proportionnelle à la pression exercée, que de plus, elle n'est pas permanente, cela entre des limites très étendues de pression.

M. Cailletet a étudié ces variations de volume, en remplissant le réservoir manométrique surmonté de son tube capillaire, soit de mercure, soit d'un liquide coloré, puis le comprimant dans l'enveloppe d'acier, de manière à faire monter le liquide dans le tube. On détermine préalablement par des pesées au mercure, le volume du réservoir et celui de la partie capillaire, puis, pour évaluer la variation de capacité qu'éprouve le réservoir quand on le comprime intérieurement, on le renferme dans un cylindre de verre soudé à un tube capillaire, et l'on remplit l'espace compris entre les deux tubes, avec un liquide coloré qui monte dans la portion capillaire quand il est poussé par la dilatation de l'enveloppe. Le résultat de ses expériences est que :

1° Un réservoir de verre se brise bien plus facilement sous l'action d'une pression intérieure, que lorsqu'il est comprimé extérieurement.

2° Les quantités dont varie le volume du réservoir sont, dans des limites très étendues, proportionnelles à la pression, surtout quand celle-ci s'exerce sur les parois extérieures (la pression variait de une à quatre cents atmosphères).

3° Même après avoir supporté pendant six heures une pression de cent vingt à trois cents atmosphères, le réservoir de verre n'éprouve pas de déformation permanente, le liquide reprend son niveau primitif quand la pression est supprimée.

On comprend que, fondés sur ces propriétés des enveloppes de verre, et gradués comme on l'a dit plus haut, les manomètres employés par M. Cailletet aient pu joindre une très grande sensibilité à une exactitude considérable, à la seule condition de maintenir la fixité de leur température.

Mesure des volumes. — Quant à la mesure du volume occupé par le gaz, ce savant l'effectue en notant sur une couche de vernis appliquée à la surface du tube de verre dans lequel la compression a eu lieu, la position du niveau atteint par le mercure, c'est-à-dire la hauteur de la couche d'or restée inattaquée; puis en pesant le mercure qui remplit le réservoir et une partie du tube capillaire. Ces pesées, répétées quatre fois, donnent en prenant la moyenne des quatre opérations, le volume très exact du mercure, et par conséquent celui du gaz.

Appareil producteur des hautes pressions. — Pour obtenir les hautes pressions nécessaires à ses expériences, M. Cailletet se sert de l'appareil suivant : Un cylindre creux A en acier doux (fig. 9) est fixé horizontalement au

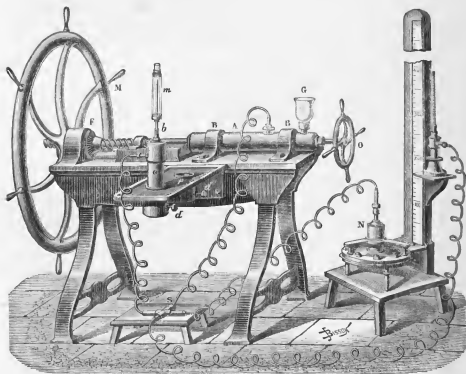


FIG. 9.

moyen de brides BB à un solide bâti de fonte. Dans le cylindre peut se mouvoir un piston plongeur, également en acier, qui y pénètre en traversant un cuir embouti; il reçoit son mouvement d'une vis à filets carrés lui faisant suite, engagée dans un fort écrou de bronze F, calé lui-même au centre d'un volant en fonte M. Quand on fait tourner ce dernier en agissant sur les chevilles qui garnissent sa circonférence, la vis ne pouvant le suivre dans son mouvement de rotation, grâce à un taquet maintenu par deux glissières, le piston parcourt le vide du cylindre dans une direction déterminée par le sens du mouvement du volant.

L'eau que contient le cylindre ne peut s'en échapper, grâce à un cuir embouti si parfait que, même sous des pressions de plus de 800 atmosphères, il s'échappe rarement une goutte de liquide. Un tube laboratoire en acier *ab* peut être réuni au cylindre compresseur par un tube capillaire en cuivre, qui, en laissant toute liberté à cette partie de l'appareil, permet d'y réaliser la plupart des expériences. La pression est mesurée en N par les deux procédés que nous avons indiqués plus haut (p. 24).

Pour introduire de l'eau dans le cylindre A, on la verse dans le vase de verre G, communiquant avec lui par un étroit conduit, que l'on peut fermer hermétiquement à l'aide d'une vis à pointe conique qui fait corps avec le volant O; en retirant le piston, l'eau pénètre dans le cylindre.

Les nombres ci-dessous ont été obtenus à 15 degrés, en opérant sur un volume de gaz primitivement égal à 43<sup>cc</sup>,638 et sous la pression atmosphérique :

P évalué en atmosphères.	$\frac{\left(\frac{V_0}{V_1}\right)}{\left(\frac{P_1}{P_0}\right)}$	
	Hydrogène.	Air.
60	0,9810	1,0131
80	»	1,0118
90	»	1,0106
100	0,9552	1,0098
125	0,9442	1,0062
150	0,9372	1,0047
170	»	1,0027
200	0,9158	0,9990
225	0,9078	0,9862
250	0,9001	0,9792
275	»	0,9590
300	0,8761	0,9465
325	0,8670	0,9230
350	0,8537	0,9047
375	»	0,8920
400	0,8347	0,8672
450	0,8136	0,8265
500	0,7893	0,7927
550	0,7701	0,7502
605	0,7580	0,7215
660	»	0,6895
705	»	0,6660

Ainsi, pour ces deux gaz, la loi de Mariotte ne se vérifie pas dès que les pressions sont un peu élevées; l'hydrogène se comprime moins que ne l'indique la loi, et son volume se réduit de moins en moins à mesure que la pression s'accroît davantage. La compressibilité de l'air présente au voisinage de 80 atmosphères le phénomène très remarquable d'un maximum au delà duquel elle devient de moins en moins grande, et elle diminue plus rapidement que celle de l'hydrogène; le tableau suivant met très bien en évidence l'existence de ce maximum.

P en millimètres.	PV	T —
39,359	8184	15,0
59,452	7900	»
69,367	8011	»
74,330	8091	»
79,234	8162	»
99,188	8536	»
124,122	8857	16,0
149,205	8907	16,5
174,100	9191	17,0
181,985	9330	17,2

Nouvelle méthode de compression et de mesures. — Dans une nouvelle série d'expériences, M. Cailliet est arrivé sans pompe et sans machine spéciale, à l'aide seulement d'un tube flexible plein de mercure, à comprimer le gaz à de très hautes pressions dont il obtenait en même temps la mesure exacte. Son appareil, qui donne des résultats très satisfaisants pour toutes les pressions, se compose d'un tube en acier doux, de 3 millimètres de diamètre intérieur et d'environ 250 mètres de long, disposé de manière à s'enrouler dans une hélice creusée sur un cylindre en bois de 2 mètres de diamètre. Des engrenages, mus par une manivelle, font tourner ce cylindre autour d'un axe vertical, et, selon le sens du mouvement, le tube descend dans un puits profond, ou s'enroule sur le cylindre. L'extrémité inférieure de ce tube est réunie à un laboratoire, d'environ 1<sup>m</sup>,50 de longueur et de 22 millimètres de diamètre intérieur, dans lequel on renferme le piézomètre qui contient le gaz en expérience.

Afin de ne pas exercer de trop fortes tractions sur le tube fin, on suspend le tube-laboratoire à un fil d'acier recuit, de 4 millimètres de diamètre, gradué avec soin de 5 en 5 mètres, et portant des numéros correspondant à chacune des divisions; ce fil s'enroule sur un treuil qui reçoit son mouvement d'engrenages actionnés par une seconde manivelle. Les expériences ont été faites dans le puits artésien de la Butte aux Cailles dont la profondeur est de 560 mètres, et le diamètre de 1<sup>m</sup>,60 à la partie supérieure; le puits était plein d'eau stagnante dont la température fut déterminée de 5 en 5 mètres. Celle du gaz était en outre mesurée dans chaque opération par deux thermomètres à maxima, enfermés dans des tubes de verre épais, et donnant le dixième de degré. A l'orifice et dans l'axe du puits était placée une poulie à deux gorges sur laquelle s'appuyaient le tube et le fil pendant les expériences.

Avant d'introduire le mercure dans l'appareil, on doit préalablement le purger de toute trace d'air au moyen de la pompe à mercure, car tout autre mode de remplissage laisse une certaine quantité d'air qui divise la colonne mercurielle et nuit à l'exactitude des résultats obtenus. On enferme alors le piézomètre dans le tube-laboratoire; puis les aides agissant sur les manivelles, déroulent le fil gradué en même temps que le tube, jusqu'à ce qu'on soit arrivé à quelques mètres au-dessus du point qu'on veut atteindre. Lorsque l'appareil a pris la température de la couche d'eau ambiante, on achève de le descendre jusqu'à la profondeur voulue, en agissant avec une grande lenteur, de manière à éviter les secousses qui pourraient projeter le mercure dans le tube calibré au-dessus de sa position d'équilibre.



La pression développée aura pour mesure la longueur du fil déroulé, qui est donnée par la coïncidence d'une des graduations du fil avec un repère fixe, plus la hauteur du mercure contenu dans le réservoir supérieur. On note la pression et la température extérieures, ainsi que les indications des thermomètres à maxima; ces déterminations devant servir au calcul des expériences.

L'appareil est alors ramené à la surface, et le tube-laboratoire étant ouvert, on mesure le volume qu'a occupé le gaz sous la pression développée. Cette lecture se fait avec facilité, car la hauteur à laquelle le mercure s'est élevé, reste tracée de la manière la plus nette sur la mince couche d'or dont on a recouvert l'intérieur du tube calibré et que le mercure dissout : les gaz en expérience sont en effet renfermés dans un réservoir de verre à tube capillaire calibré et doré. Comme leur volume diminue rapidement lorsque la pression s'élève, il est nécessaire d'opérer toujours sur de grandes masses pour éviter les erreurs de mesure; M. Cailletet s'est servi de trois réservoirs dont les volumes croissent avec les pressions qu'ils doivent supporter, de manière à avoir toujours, pour une augmentation de 5 mètres de pression, des différences d'au moins vingt divisions entre chaque volume mesuré.

Pour effectuer le calcul des expériences, on tient compte : 1° de la température de la colonne de mercure contenue dans le tube métallique, en se basant sur les mesures thermométriques faites de 5 en 5 mètres; 2° de l'élasticité du fil de suspension; 3° de la température et de la pression extérieures; 4° de la température du gaz. — Les nombres suivants, relatifs à l'azote, ont été obtenus en rendant comparables les volumes des divisions des trois piézomètres, puis calculant ensuite les volumes V :

AZOTE VERS  $+ 15^{\circ},0$ .

Pressions.	Volumes.	PV.	Température du gaz.
—	—	—	—
millim.			degrés.
39,359	207,93	8184	+ 15,0
44,264	184,20	8153	15,1
49,271	162,82	8022	15,1
49,566	161,85	8022	14,9
59,162	132,86	7900	15,0
64,366	123,53	7951	15,0
69,367	115,50	8011	15,0
74,330	108,86	8001	15,1
79,234	103,00	8162	15,1
84,388	97,97	8267	15,2
89,234	93,28	8323	15,2
99,188	86,06	8536	15,4
109,199	77,70	8484	15,6
114,119	76,69	8751	15,7
124,122	71,36	8857	16,0
144,241	62,16	8966	16,3
149,205	59,70	8907	16,5
154,224	58,18	8973	16,6
164,145	54,97	9023	16,8
174,100	52,79	9191	17,0
181,985	51,27	9320	17,2

Il résulte de l'examen des nombres PV contenus dans le tableau, que l'azote se comprime d'abord plus que ne l'indique la loi de Mariotte, et que sa compressibilité décroît ensuite, ainsi que cela avait été déjà constaté pour l'air atmosphérique. C'est donc vers la pression de 70 mètres de mercure que l'azote présente ce curieux maximum.

En employant les méthodes de M. Cailletet et des appareils tout à fait analogues, M. Amagat est arrivé aux mêmes conclusions : pour l'air, le maximum de compressibilité serait situé vers la limite des expériences de Regnault, et ce serait vers 100 atmosphères que se manifesterait avec l'azote, le changement de sens dans l'écart.

Il demeure donc bien établi que, sous des pressions considérables, la loi de Mariotte ne représente en aucune façon la compressibilité des gaz.

*Expériences sous de faibles pressions.* — Il devenait, dès lors, intéressant de rechercher ce qui se passe, lorsqu'au lieu de soumettre les gaz à des pressions très considérables, on les laisse se détendre, au contraire, sous des pressions extrêmement faibles. MM. Mendéléef et Kirpitschoff, étudiant la compressibilité de l'air dans des limites comprises entre 650 et 5 millimètres, ont trouvé que, non seulement il ne suit pas la loi de Mariotte, mais que les déviations pour l'air raréfié sont de signe contraire à celles que Regnault a observées sur l'air comprimé; la grandeur des écarts dépasse beaucoup, d'après ces savants, la limite des erreurs possibles de leurs expériences. Voici leurs résultats pour l'air à 17°,6, la pression initiale étant de 646<sup>mm</sup>,185 :

P en millimètre s.	$\frac{V_1}{V_2}$ $\frac{P_2}{P_1}$
—	—
646,185	1,00000
486,215	0,99960
207,430	0,99867
155,645	0,99856
104,805	0,99730
51,628	0,99306
46,395	0,97114
44,555	0,96551

MM. Mendéléef et Hemilian ont repris cette étude, et ont opéré entre 650 et 20 millimètres sur l'air, l'hydrogène, l'acide carbonique et l'acide sulfureux; ils ont été conduits aux conclusions suivantes :

Si l'on passe d'une certaine petite pression à d'autres plus petites encore, on trouve pour tous les gaz des écarts positifs, c'est-à-dire qu'ils se compriment moins que ne l'indique la loi de Mariotte; de plus, la valeur absolue des écarts augmente quand la pression initiale diminue. Pour les gaz faciles à liquéfier, tels que les acides carbonique et sulfureux, on trouve pour des tensions voisines de l'atmosphère, des écarts négatifs, mais ils deviennent positifs sous des pressions moindres.

Comme dans ces expériences les volumes, les températures et les pressions sont mesurés avec une précision qui s'étend au dix-millième de leur valeur

totale, MM. Mendéléef et Hemilian déclarent que leurs résultats ne peuvent pas provenir d'erreurs constantes, mais qu'il faut les attribuer à la nature et aux qualités essentielles des gaz employés; en effet, les écarts positifs, puis négatifs, qui se manifestent avec un gaz déterminé sont obtenus avec le même appareil, et selon la grandeur de la pression exercée.

On conclurait donc de ces recherches qu'en partant de 20 millimètres pour s'élever à 1000 atmosphères, l'air se comprime d'abord moins que ne l'exige la loi de Mariotte, puis davantage, puis moins de nouveau. Le signe changerait deux fois, au voisinage de 700 millimètres, puis entre 80 et 100 atmosphères; l'hydrogène seul présenterait des écarts positifs sous toutes les pressions; il en résulterait, pour le volume d'une masse donnée de gaz, deux limites différentes, suivant qu'on la comprime énergiquement, ou qu'elle se dissipe dans un très grand espace.

Mais, tandis que les physiciens russes trouvaient que, contrairement aux idées reçues sur la constitution des gaz (comme nous le verrons plus loin), ces corps s'écartent de la loi de Mariotte sous faibles pressions, de telle façon que

le rapport  $\frac{P_0 V_0}{P_1 V_1}$  soit plus petit que l'unité, M. Amagat arrivait, de son côté, à des conclusions absolument différentes; voici ses nombres pour l'air :

P en millimètres.	$\frac{\left(\frac{V_0}{V_1}\right)}{\left(\frac{P_0}{P_1}\right)}$
—	—
6,544	1,0018
6,546	1,0035
10,499	1,0000
10,516	0,9998
10,552	1,0022
6,538	1,0011
6,563	1,0018

Les résultats de ces deux séries de recherches étant contradictoires, il y a lieu de penser que l'une d'elles est entachée d'erreur.

*Expériences à températures élevées.* — Dans tous les travaux que nous venons de passer en revue, la température était celle de l'air ambiant, c'est-à-dire la même, à quelques degrés près, dans toutes les expériences. Regnault s'est préoccupé le premier de la compressibilité des gaz à de hautes températures, et ses recherches ont été effectuées à l'aide d'un procédé tout différent de celui qu'il avait employé dans les conditions ordinaires. D'après la loi de Mariotte, le rapport des densités d'un gaz, à une même température, est le même que celui des pressions auxquelles il est soumis; il suffira donc, pour vérifier cette loi, de peser à température constante un ballon successivement rempli de gaz à différentes pressions. Les résultats suivants se rapportent à l'acide carbonique, pris à 100°,01.

Poids de l'acide carbonique qui remplit le ballon sous 760 millimètres ....	14 <sup>gr</sup> ,2717
— — — — sous 338 <sup>mm</sup> ,39 .....	6 <sup>gr</sup> ,3549
— — — — sous 338 <sup>mm</sup> ,39, en admet-	
tant la loi de Mariotte.....	6 <sup>gr</sup> ,3515

On en conclut que l'acide carbonique à 100 degrés, sous des pressions plus faibles que l'atmosphère, suit sensiblement la loi de Mariotte.

En prenant comme pression initiale celle de l'atmosphère, et réduisant les gaz à la moitié de leur volume primitif, M. Amagat a trouvé que pour les acides carbonique et sulfureux l'écart diminue régulièrement quand la température s'élève, comme le fait le coefficient de dilatation, et que celui-ci atteint sa valeur limite à peu près en même temps que le gaz suit la loi de Mariotte.

Avec l'hydrogène, l'écart n'a pas augmenté de 0 à 250 degrés, il s'est plutôt sensiblement rapproché de zéro, de telle sorte que le gaz, à température élevée, se rapproche un peu de la loi de Mariotte. Avec l'air les écarts sont de l'ordre des erreurs d'observation.

**Loi véritable de compressibilité des gaz.** — Il ressort clairement de l'ensemble de ces expériences, que la loi de Mariotte ne peut pas, dans les limites de pression où elles ont été faites, exprimer la relation réelle qui existe entre les volumes successifs occupés par une même masse de gaz, et les pressions qu'elle supporte. La loi véritable de compressibilité doit être complexe, car elle dépend de plusieurs variables : la pression initiale du gaz, la différence des pressions qu'il supporte quand il occupe deux volumes différents, enfin sa température, lors même qu'on la suppose constante dans les deux expériences que l'on compare entre elles. Cette dernière variable exerce certainement une grande influence sur le phénomène ; c'est ainsi que l'acide carbonique qui, à zéro et sous des pressions plus faibles que l'atmosphère, s'éloigne beaucoup de la loi de Mariotte, la suit sensiblement au contraire sous des pressions faibles, quand on le maintient à 100 degrés. La loi véritable de compressibilité ne peut pas être exprimée par une fonction connue des variables dans l'état actuel de nos connaissances, les formules empiriques dans lesquelles Regnault est arrivé à renfermer les résultats de ses recherches, ne sont évidemment plus applicables hors des limites entre lesquelles il a opéré.

L'étude attentive des faits qui précèdent, conduit à admettre avec Regnault, que, pour chaque gaz, pris dans un état déterminé de condensation, il existe une température à laquelle, pour des variations restreintes de pression, il suit sensiblement la loi de Mariotte. Au-dessous, le gaz, pris toujours dans le même état de condensation, s'écartera de la loi en se comprimant plus qu'elle ne l'indique : tel est le cas que présentent l'air, l'azote, l'acide carbonique aux températures ordinaires de l'atmosphère. Au-dessus, au contraire, la compressibilité du gaz, toujours pris dans le même état initial de condensation, sera moindre que celle qu'on déduirait de la loi ; il se trouvera dans le cas réalisé par l'hydrogène aux températures habituelles. Quant au degré de chaleur auquel l'écart présenté par un gaz change de sens, il varie nécessairement pour chacun d'eux selon sa densité : il est d'autant plus élevé que cette dernière est plus considérable. Nous trouverons, à propos de la liquéfaction des gaz, des expériences qui viendront apporter un très grand poids à cette manière de voir : à mesure, en effet, que l'on en comprime un, sa densité augmente, une quantité de plus en plus grande de matière se trouve renfermée dans le même volume, et l'on doit naturellement se demander ce que devient, au moment où la liquéfaction commence, la loi de

compressibilité, si elle est, oui ou non, représentée par une fonction continue du volume, de la température et de la pression. L'examen de cette question exige la connaissance préalable des phénomènes qui accompagnent les changements d'état, et des conditions dans lesquelles ils s'accomplissent. Nous y reviendrons plus loin (p. 120, 182).

**Déduction de la loi de Mariotte de la constitution mécanique des gaz. —**

L'idée qu'on se fait aujourd'hui de la constitution des gaz, permet à elle seule de trouver une relation entre le volume d'une masse gazeuse et la pression qu'elle supporte ou qu'elle exerce. Admettons, avec la plupart des physiciens, que les gaz sont composés de particules ayant toutes le même volume, par conséquent le même poids, se comportant comme le feraient des sphères solides parfaitement élastiques et animées d'une certaine vitesse; elles se meuvent d'un mouvement rectiligne et uniforme, et la vitesse ainsi que la direction de leur trajectoire ne changent que lorsqu'elles rencontrent d'autres particules, ou bien une paroi; ces dernières d'ailleurs, qu'elles soient solides ou liquides, se comportent comme des corps parfaitement élastiques par rapport au choc des masses élémentaires du gaz, quand celui-ci est dans un état permanent.

Cette définition une fois admise, considérons un parallélépipède solide dont les trois dimensions sont respectivement  $\alpha\beta\gamma$ , et qui renferme  $N$  particules gazeuses, ayant chacune une masse  $\mu$ ; divisons le en  $\frac{N}{6}$  cubes égaux entre eux, et supposons qu'à un instant donné, chacun de ces cubes contienne 6 particules animées toutes d'une même vitesse constante, de telle sorte que, parallèlement à chaque côté du parallélépipède, il y ait deux particules douées du même mouvement, mais dirigé en sens contraire; admettons enfin que les diverses particules ne se rencontrent pas, et que chacune d'elles poursuit sa route jusqu'à la paroi. (Les petites masses élémentaires dont les centres se meuvent suivant une même droite, se comportent comme si elles ne se rencontraient jamais, car à chaque rencontre elles se bornent à échanger leurs vitesses; chacune d'elles continue donc le chemin commencé par l'autre, avec la même vitesse et la même masse, c'est-à-dire que tout se passe comme si le choc n'eût pas eu lieu.) La pression contre cette dernière résulte du choc des particules qui viennent la frapper; or, si une seule d'entre elles la rencontrait, la pression serait proportionnelle à  $n$  ( $n$  étant le nombre des chocs effectués par cette particule en l'unité de temps); l'arête du parallélépipède, qui est perpendiculaire à la paroi considérée, ayant une longueur  $\gamma$ , chaque particule qui se déplace parallèlement à cette dimension, doit rencontrer la paroi toutes les fois qu'elle a parcouru la longueur  $2\gamma$ ; on a donc  $n = \frac{a}{2\gamma}$ , et la pression totale  $P$  s'obtiendra en multipliant  $\mu an$  par le nombre des particules qui se meuvent parallèlement à  $\gamma$ , c'est-à-dire par  $\frac{N}{3}$ . Soit  $\alpha\beta$  la surface de la paroi considérée, la pression  $p$ , rapportée à l'unité de surface, sera exprimée par :

$$p = \mu a \frac{a}{2\gamma} \frac{N}{3} \frac{1}{a^2} = \frac{1}{6} \frac{\mu a^2 N}{\alpha\beta\gamma},$$

et comme le produit  $\alpha\beta\gamma$  n'est autre chose que le volume  $v$  du parallépipède, on aura :

$$p = \frac{1}{6} \frac{\mu a^2 N}{v};$$

ainsi, la pression sur l'unité de surface est constante, et directement proportionnelle au rapport de la masse au volume, c'est-à-dire à la densité; cette relation

$$pv = \frac{1}{6} \mu a^2 N = \text{constante}$$

est précisément l'énoncé de la loi de Mariotte.

*Caractère approximatif de la loi.* — Il est dès lors facile de comprendre comment cette loi se présente à nous avec les caractères d'une simple approximation. Nous avons en effet, dans les raisonnements ci-dessus, admis que les particules ne se contrariaient pas dans leurs mouvements, que, par exemple, chacune d'elles parcourt indéfiniment et avec la même vitesse la distance de deux parois parallèles. En réalité il n'en est pas ainsi; deux particules qui se rencontrent échangent bien leurs vitesses, mais il peut se présenter trois cas différents, suivant la durée du temps que nécessite la réaction élastique de ces petites masses : 1° le nombre des chocs contre la paroi peut demeurer le même, la formule précédente est alors exacte; 2° ce nombre est devenu un peu plus grand, la pression est alors supérieure à  $\frac{\mu a^2 N}{v}$ ; 3° il peut être plus faible, et dans ce cas la pression est inférieure à celle que donne cette expression. La formule n'est plus applicable dans les deux dernières circonstances.

Lorsque le nombre des chocs reçus par la paroi, en l'unité de temps, n'est pas modifié par les rencontres des particules, on dit que le gaz est *parfait*. Pour qu'il en soit ainsi, plusieurs conditions sont nécessaires. En premier lieu, l'espace réellement occupé par les particules doit être extrêmement petit, comparativement au volume total de la masse gazeuse; en second lieu, le rapport de la durée d'un choc, à l'intervalle de temps qui s'écoule entre deux chocs consécutifs, doit être un nombre très faible; en troisième lieu enfin, l'influence des actions que les particules peuvent exercer l'une sur l'autre doit être négligeable : cette dernière condition ne peut être remplie que si, d'une part, la distance moyenne des particules est suffisamment grande, et si, d'autre part, le temps pendant lequel deux quelconques d'entre elles sont assez voisines pour exercer l'une sur l'autre une action appréciable, est très petit, par rapport à l'intervalle de temps pendant lequel leur distance est assez grande pour rendre sensiblement nulle toute action entre elles. Ces conditions étant satisfaites, la loi de Mariotte devient une conséquence nécessaire de l'hypothèse relative à la constitution des gaz; aussi la regardons-nous habituellement comme l'expression mécanique de l'état gazeux parfait, en refusant cette qualité aux fluides élastiques, qui se compriment plus qu'elle ne l'indique. Pour ceux-ci, en éliminant l'influence de la température supposée la même dans toutes les expériences, elle se présenterait comme une loi limite, vérifiée seulement quand ils sont dans un état extrême de dilatation, et dont ils s'écarteraient d'autant plus qu'ils se-

raient considérés dans un état de condensation plus grande. Nous avons signalé déjà la très grande influence exercée par les variations de la température sur les changements que subit la compressibilité d'un gaz déterminé.

**Évaluation de la vitesse de translation des particules des gaz.** — Des considérations du même ordre ont conduit M. Clausius à déterminer de quelle manière la pression d'un gaz dépend du mouvement de ses particules, et même à évaluer la vitesse de ces dernières. Imaginons, avec lui, pour simplifier l'analyse, que le gaz est enfermé dans un vase plat, possédant deux parois planes, parallèles entre elles, et situées à une distance l'une de l'autre négligeable, comparativement aux autres dimensions du vase. Nous ne considérerons pas les chocs effectués contre les petites parois latérales (M. Clausius ayant montré que cela ne fait que compliquer le calcul sans en modifier les résultats), et nous admettons que chaque particule se meut suivant une droite, tant qu'elle ne rencontre pas, soit une autre particule, soit une des grandes parois parallèles. L'une de ces dernières éprouvera, en l'unité de temps, un certain nombre de chocs provenant de particules qui peuvent la rencontrer suivant toutes les directions imaginables, en se rapprochant toutefois de la paroi considérée; il est facile de calculer le nombre total de ces chocs, et parmi eux combien proviennent de particules arrivant dans une direction déterminée.

**1° Gaz parfaits.** — Supposons d'abord le cas d'un gaz parfait. Nous avons vu que le nombre total des chocs que subit la paroi reste le même, si l'on admet que les diverses particules ne se troublent pas l'une l'autre, et que tout se passe comme si chacune d'elles se mouvait rectilignement jusqu'à ce qu'elle rencontre une paroi.

Il est inutile de supposer que toute particule qui vient de frapper une paroi est renvoyée en faisant avec la normale au point frappé de la surface, un angle de réflexion égal à celui d'incidence, et en conservant la même vitesse. Les choses ne se passeraient ainsi que dans le cas de parois parfaitement rigides, et de masses élémentaires parfaitement élastiques; mais, d'après les règles des probabilités, on peut admettre qu'il y a autant de ces masses dont l'angle de réflexion est compris dans un certain intervalle angulaire ( $\alpha$  degrés et  $\alpha + \epsilon$  degrés, par exemple), qu'il y en a dont l'angle d'incidence tombe dans ce même intervalle; tout se passe donc comme si les particules étaient rangées par groupes de deux, présentant l'égalité des angles d'incidence et de réflexion, et le résultat final sera le même que si cette égalité était véritable. Par la même raison tout aura lieu comme si les parois ne changeaient rien à la vitesse des particules, et le résultat définitif sera celui que l'on trouverait si l'une quelconque d'entre elles se mouvait entre les deux parois considérées, allant alternativement de l'une à l'autre, arrivant et repartant sous le même angle, en conservant la même vitesse, et cela jusqu'à ce qu'elle rencontre une paroi latérale qui la repoussera et lui fera recommencer ainsi, entre les deux faces parallèles, une nouvelle série de mouvements alternatifs. La vitesse est certainement différente pour chaque particule, mais on peut la remplacer par une *vitesse moyenne*, commune à toutes, à condition de la choisir telle, que la somme des forces vives

de toutes les particules calculées avec la vitesse moyenne, soit égale à celle des forces vives calculées à l'aide de la vitesse propre à chacune d'entre elles en particulier.

Cela posé, une particule frappera la paroi considérée, autant de fois en une seconde que pendant ce temps elle pourra aller de cette paroi à la deuxième et revenir à la première. Soit  $h$  la distance des deux parois,  $u$  la vitesse moyenne de la particule considérée,  $\theta$  l'angle que la direction du mouvement fait avec la normale au point d'incidence; le chemin parcouru d'une paroi à l'autre sera  $\frac{h}{\cos \theta}$ , et le nombre des chocs effectués par cette particule en une seconde sera  $\frac{u \cos \theta}{2h}$ .

Comme on doit admettre qu'en moyenne toutes les directions de mouvement sont également fréquentes, il en résulte que le nombre des particules, dont les trajectoires forment avec la normale un angle compris entre  $\theta$  et  $\theta + d\theta$ , est au nombre total, dans le même rapport qu'une zone dont les cercles de base répondent aux directions  $\theta$  et  $\theta + d\theta$  est à la surface de la demi-sphère, c'est-à-dire :

$$\frac{2\pi \sin \theta d\theta}{2\pi},$$

en appelant  $n$  le nombre total des particules, il y en aura  $n \sin \theta d\theta$ , qui répondent à l'intervalle compris entre  $\theta$  et  $\theta + d\theta$ , et le nombre des chocs qu'elles produiront sera :

$$\frac{n u}{2h} \cos \theta \sin \theta d\theta.$$

Pour déterminer l'intensité du choc, décomposons la vitesse  $u$  en deux autres : l'une des composantes, prise parallèle à la paroi, n'est pas altérée par le choc, et par suite n'intervient pas dans son intensité; l'autre, choisie perpendiculaire à cette paroi, a pour valeur  $u \cos \theta$ , et devient après le choc une vitesse égale et contraire. L'effet de la paroi sur la particule est donc de lui communiquer, en sens contraire de la normale, une vitesse  $2u \cos \theta$  (car elle annule une vitesse  $u \cos \theta$  dans le sens de la normale, et produit une vitesse  $u \cos \theta$  en sens opposé). Si donc la particule a une masse  $\mu$ , la quantité de mouvement qui lui est communiquée, est

$$2\mu u \cos \theta,$$

et comme il y a

$$\frac{n u}{2h} \cos \theta \sin \theta d\theta$$

chocs, la quantité de mouvement communiquée en une seconde aux particules comprises dans l'intervalle de  $\theta$  à  $\theta + d\theta$  sera :

$$\frac{n u}{2h} \cos \theta \sin \theta d\theta \times 2\mu u \cos \theta = \frac{\mu n u^2}{h} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta,$$



et celle qui sera communiquée par la paroi à toutes les particules qui la choquent en l'unité de temps, sera donnée par :

$$\int_{\theta=0}^{\frac{\pi}{2}} \frac{\mu n u^2}{h} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{\mu n u^2}{h} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{\mu n u^2}{3 h},$$

car

$$\int \cos^2 \theta \sin \theta d\theta = \frac{\cos^3 \theta}{3}.$$

Supposons la paroi mobile. Pour qu'elle ne soit pas repoussée par les chocs particuliers exécutés contre une de ses faces, il faut qu'il s'exerce sur l'autre une pression qui puisse contre-balancer leur effet, et celle-ci, à cause du très grand nombre et de la faiblesse de ces chocs, peut être regardée comme continue. Pour que l'équilibre ait lieu, il faut que cette pression soit capable de produire en une seconde la quantité de mouvement  $\frac{\mu n u^2}{3 h}$ .

Or, la quantité de mouvement qu'une force est capable de produire en l'unité de temps, sert de mesure à cette force, donc la quantité  $\frac{\mu n u^2}{3 h}$  mesure la pression exercée par le gaz, pression à laquelle cette force fait équilibre.

Soit  $\omega$  la surface de la paroi,  $p$  la pression par unité de surface, on aura :

$$p = \frac{\mu n u^2}{3 \omega h},$$

et comme  $\omega h$  est précisément le volume  $v$  du vase, on a :

$$p = \frac{\mu n u^2}{3 v}, \quad \text{ou} \quad \frac{3}{2} p v = \frac{\mu n u^2}{2}.$$

Soient  $p_0 v_0$  le volume et la pression du gaz à zéro,  $t$  la température à laquelle ces éléments deviennent  $p$  et  $v$ , on a :

$$p v = p_0 v_0 \left( 1 + \frac{1}{273} t \right)$$

$$p v = p_0 v_0 \left( \frac{273 + t}{273} \right) = \frac{p_0 v_0 T}{273} = T \times \text{constante},$$

en appelant  $T$  la température absolue. On peut donc écrire :

$$\frac{\mu n u^2}{2} = T \times \text{constante}.$$

Or, le premier membre représente la force vive du mouvement de translation des molécules du gaz; donc, *cette force vive est proportionnelle à la température absolue.*

La masse totale du gaz que l'on considère étant  $\mu n$ , si  $q$  est son poids et  $g$  l'accélération de la pesanteur, on a :

$$\mu n = \frac{q}{g},$$

d'où :

$$u^2 = \frac{3gpv}{q}.$$

Prenons pour unités le mètre et le kilogramme, et considérons un kilogramme d'un gaz sous la pression d'une atmosphère, où de 10 333 kilogrammes par mètre carré. Les expériences de Regnault nous apprennent que 1 kilogramme d'air à zéro, sous la pression de l'atmosphère, occupe 0<sup>m</sup>,7733; si donc  $\Delta$  est le poids spécifique du gaz considéré, son volume à zéro sera  $\frac{0,7733}{\Delta}$ , et à la température absolue  $T$ , il deviendra

$$\frac{0,7733}{\Delta} \frac{273}{T}.$$

On en déduit :

$$u^2 = 3 \times 9,80896 \times 10\,333 \times 0,7733 \frac{T}{273\Delta},$$

ou

$$u^2 = 235\,130 \frac{T}{273\Delta},$$

et

$$u = 485^m \sqrt{\frac{T}{273\Delta}}.$$

En appliquant cette formule, on trouve, à zéro par exemple :

Air.....	$u = 485^m$
Oxygène.....	$u = 461$
Azote.....	$u = 492$
Hydrogène.....	$u = 1844$

Mais ce sont là des valeurs de la vitesse moyenne, et il est possible que les vitesses réelles s'en écartent notablement.

2° *Gaz imparfaits*. — Considérons maintenant le cas des gaz non parfaits; M. Blaserna est arrivé à exprimer leur vitesse à l'aide d'une formule tout à fait analogue à la précédente.

Soit 1 kilogramme d'un de ces gaz pris à zéro, et à une pression  $p_0$  assez faible, pour que  $v_0$  soit très grand, et qu'on puisse regarder les actions particulières attractives comme nulles. En passant de  $p_0$  à une nouvelle pression  $p$ , la température restant invariable, le volume  $v_0$  prendra une nouvelle valeur  $v'$ , telle que l'on ait :

$$\frac{p v_0}{p' v'} = 1 + \Delta p,$$

$\Delta p$  étant l'écart de la loi de Mariotte sous la pression  $p$ . Si l'on porte ensuite la température à  $t$  degrés, la pression restant constante, le volume deviendra  $v$ , et l'on aura :

$$\frac{v}{v_0} = 1 + \alpha_p t,$$

$\alpha_p$  étant, entre zéro et  $t$  degrés, sous la pression  $p$ , le coefficient de dilatation sous pression constante, du gaz que l'on considère, posons :

$$\frac{p_0 v_0 \alpha_p}{1 + \Delta p} = R_p \quad \text{et} \quad \frac{1}{\alpha_p} = A_p;$$

on peut écrire :

$$pv = R_p(A_p + t),$$

formule qui réunit les lois de compressibilité et de dilatation des gaz imparfaits, et dans laquelle  $R_p$  et  $A_p$  sont fonctions de la pression et varient avec elle. Dans le cas des gaz parfaits on a  $\Delta p = 0$ , par conséquent :

$$pv = p_0 v_0 \left( \frac{273 + t}{273} \right) = T \times \text{constante},$$

formule que nous avons employée dans le calcul précédent.

Nous avons trouvé pour l'expression de la vitesse moyenne dans un gaz parfait :

$$u^2 = \frac{3gpv}{q},$$

ou en prenant  $q = 1$  kilogramme,

$$u^2 = 3gpr,$$

$$u = \sqrt{3gpr};$$

en remplaçant  $pv$  par sa valeur relative à un gaz imparfait, on aura pour l'expression de  $u$  dans ce cas :

$$R_p(A_p + t) = \frac{u^2}{3g},$$

d'où

$$u^2 = 3gR_p(A_p + t)$$

et

$$u = \sqrt{3gR_p(A_p + t)},$$

formule qui ne diffère de celle de M. Clausius pour les gaz parfaits, qu'en ce que  $A_p$  et  $R_p$  au lieu d'être constants, sont des fonctions de la pression et du volume. L'expérience a donné pour l'air et l'acide carbonique :

		P. en mètres.				
		0	0,760	1	10	20
Air.....	$R_p =$	29,222	29,325	29,347	30,007	30,446
CO <sup>2</sup> .....	$R_p =$	19,239	19,388	19,437	21,927	25,915

nombre qui permettent de déterminer, pour ces gaz, les vitesses moyennes par seconde, exprimées en mètres. Ces vitesses sont les suivantes :

P	AIR.		ACIDE CARBONIQUE.	
	$t = 4^{\circ},8$	$t = 100^{\circ}$	$t = 3^{\circ},3$	$t = 100^{\circ}$
m	m	m	m	m
0,00	485,4	566,9	393,2	450,7
0,76	484,4	»	392,1	450,2
1,00	484,8	»	391,8	450,0
10,00	482,8	»	374,5	452,8
20,00	481,4	»	350,4	446,2

Les vitesses correspondantes à  $P = 0$  représentent le cas idéal d'un gaz infiniment raréfié. Les nombres du tableau ci-dessous donnent, pour quelques autres gaz, des valeurs approximatives de la vitesse, sous la pression de  $0^{\text{m}},760$  :

Cl.....	347 m.
AzO.....	504
CO.....	620
SO <sup>2</sup> .....	420
AzH <sup>3</sup> .....	815

**Relations entre l'état du corps et la vitesse de ses particules.** — Nous avons vu que dans un gaz parfait, l'influence des forces particulières doit être négligeable, et que pour ces corps la force vive du mouvement de translation des particules est proportionnelle à la température absolue :

$$\frac{\mu n n^2}{2} = T \times \text{constante.}$$

A mesure que la température du gaz s'abaisse, il se produit un affaiblissement correspondant dans la force vive du mouvement intérieur. Il doit en résulter un rapprochement particulaire, car l'impulsion donnée étant plus petite, l'amplitude de la vibration des particules diminue, et alors les actions exercées par les particules voisines de celle que l'on considère, ainsi que les forces attractives, peuvent entrer en jeu. A mesure que s'effectuent des déperditions successives de température ou de force vive, la vitesse particulaire décroît, et il peut se produire une telle diminution de cette vitesse, que dès lors une particule quelconque soit obligée de se mouvoir suivant une courbe fermée plus ou moins régulière, qui n'est autre, du reste, que la figure formée par le groupe des particules voisines. Elle ne pourra plus, comme dans un gaz, passer librement d'un groupe à l'autre, et il ne se produira dans le système aucune translation, en dehors de l'agitation de toute la masse; tout mouvement d'expansion cessera à partir de ce moment, et le corps considéré deviendra liquide. La pesanteur, trouvant les particules dépourvues de force expansive, et animées d'une vitesse qui n'est pas supérieure à celle qu'elle peut leur imprimer, exercera une influence prépondérante, et sous son action presque exclusive, le système prendra une surface d'équilibre normale en tous ses points à la direction de la verticale, sauf aux endroits où, comme au voisinage des parois, l'action de la gravité se compose avec celle d'autres forces, du même ordre de grandeur. Seulement, à la surface libre, les particules ne sont pas soumises, dans tous les

sens, à des attractions égales, elles pourront s'isoler, obéir aux forces d'expansion et reprendre l'état gazeux ; ainsi peut s'expliquer, d'après M. Clausius, le phénomène de l'évaporation.

Enfin, toutes les forces étant en équilibre, les particules obéiront aux impulsions les plus légères, ce qui rend compte de la mobilité des liquides.

En continuant d'abaisser la température, la force vive, et par conséquent la vitesse des particules, diminuera encore, leur rapprochement deviendra plus considérable et les unes pénétreront dans la sphère d'activité des autres, mais elles seront comprises en plus grand nombre dans une même sphère d'activité. Les attractions s'exerceront alors dans des directions qui dépendent de la forme des particules, et celles-ci, réduites à de simples oscillations sans aucune translation possible dans une orbite plus ou moins étendue, tendront à s'orienter pour former un corps solide, tout en perdant leur mobilité.

Ces considérations montrent bien que l'étude de l'élasticité doit se compliquer, à mesure que le nombre des actions dont on doit tenir compte augmente ; elles permettent, en outre, de se faire une idée des différences que les formes solide, liquide et gazeuse de la matière présentent entre elles. L'examen des phénomènes qui accompagnent les changements d'état apportera un nouveau jour dans la question, et permettra d'établir que, loin d'être essentiellement séparées entre elles, on peut passer de l'une à l'autre des trois formes, par une série continue de transformations.

## BIBLIOGRAPHIE

- AKIN. — Sur la compressibilité des fluides élastiques. *Comptes rendus*, LIII, 1117.
- AMAGAT. — Influence de la température sur les écarts de la loi de Mariotte. *Comptes rendus*, LXVIII, 1170.
- Compressibilité de l'air et de l'hydrogène à des températures élevées. *Comptes rendus*, LXXV, 479; *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XXVIII, 279.
- Sur la compressibilité et la dilatation des gaz. *Comptes rendus*, LXXXIII, 183.
- Compressibilité des gaz à des pressions élevées. *Comptes rendus*, LXXXVII, 432; LXXXVIII, 336; LXXXIX, 437; *Ann. de chim. et de phys.*, [5], XIX, 345.
- Recherches sur la compressibilité des gaz. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XXIX, 246.
- Recherches sur l'élasticité de l'air sous de faibles pressions. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], VIII, 270.
- Sur la dilatabilité et la compressibilité des gaz sous de fortes pressions. *Comptes rendus*, XCI, 428.
- AMONTONS. — *Mémoires de l'Académie royale des sciences de Paris*, 1705.
- AVOGADRO. — Mémoire sur les conséquences qu'on peut déduire des expériences de M. Regnault sur la loi de compressibilité des gaz. *Mémoires de l'Acad. des sc. de Turin*, 3<sup>e</sup> série, t. XIII.
- BLASERNA. — Sur la vitesse moyenne du mouvement de translation des molécules dans les gaz imparfaits. *Comptes rendus*, LXIX, 134.
- Compressibilité de l'air et de l'acide carbonique à 100°. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], V, 123.
- BOYLE. — *Nova experimenta physico-mechanica de vi aeris elastica et ejus affectibus. Experimentum*. XVII.
- *Defensio contra Linum*.
- BRAME. — Sur la structure des corps solides. *Comptes rendus*, XXXV, 666.
- CAILLETET. — Compressibilité des gaz à hautes pressions. *Comptes rendus*, LXX, 1131.
- Manomètre destiné à mesurer les hautes pressions. *Comptes rendus*, LXXXIII, 1211; LXXXIV, 83.
- Sur la compressibilité des gaz. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 61.
- Sur la résistance des tubes de verre à la rupture. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 411.
- CLAUSIUS. — Mémoire sur la nature du mouvement appelé chaleur. *Pogg. Ann.*, C, 353.

- CLAUSIUS. — Détermination de la vitesse des molécules gazeuses, etc. *Théorie mécanique de la chaleur*, t. II, 204.
- DESPREZ. — *Ann. de chim. et de phys.*, [2], XXXIV, 335, 443.
- DULONG et ARAGO. — *Mémoires de l'Acad. des sc. de Paris*, X. — *Ann. de chim. et de phys.*, [2], XLIII, 74.
- JOULE. — Constitution des fluides élastiques. *Mémoires de la Société littéraire et philosophique de Manchester*, [2], IX, 1851.
- KROENIG. — Principes d'une nouvelle théorie des gaz. *Pogg. Ann.*, XCIX, 315.
- MARIOTTE. — *Œuvres de Mariotte*. La Haye, 1740, in-4.
- MENDELÉEF. — Des écarts dans les lois relatives aux gaz. *Comptes rendus*, LXXII, 412.
- MENDELÉEF et KIRPITSCHOFF. — *Sur l'élasticité des gaz*, t. I, 1875 (en langue russe).
- MENDELÉEF et HEMILIAN. — Compressibilité des gaz sous de faibles pressions. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], IX, 111.
- MOUTIER. — Note sur la théorie des gaz. *Comptes rendus*, LXVI, 344.
- Recherches sur l'état solide. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XXIV, 306.
- MUSCHENBROCK. — *Cours de physique*, traduit par Sigaud de Lafond. Paris, 1759, t. III, p. 142.
- ØERSTEDT et SWENDSEN. — *Edinburg Journal of Science*, IV, 224.
- POUILLET. — *Éléments de physique*, I, 327.
- PRÉVOST. — Mémoire sur la constitution mécanique des fluides élastiques. *Mém. de la Société de phys. et d'hist. nat. de Genève*, t. IV.
- REGNAULT. — Loi de compressibilité des fluides élastiques. *Relations des expériences entreprises pour déterminer les principales lois et les données numériques qui entrent dans le calcul des machines à vapeur*. 6<sup>e</sup> mémoire, 1847, p. 330.
- ROBISON. — *System of mech. Philosophy*, II, 637.
- SECCHI. — *L'unité des forces physiques*. Édition française originale, liv. I, chap. VI-VII.
- S'GRAVESAND. — *Phys. elem.*, II, 579; *Philosoph. Transactions*, n<sup>o</sup> 73.
- SULZER. — *Mémoires de l'Acad. de Berlin*, 1753, p. 116.
- VERDET. — *Œuvres*, t. III, p. 55 à 82.

## CHAPITRE II

### DES CHANGEMENTS D'ÉTAT

Quand un corps passe de l'une à l'autre des trois formes solide, liquide, ou gaz, on dit qu'il y a *changement d'état*; cette modification s'effectue dans les différents cas suivant des lois particulières.

#### § 5. — PASSAGE DE L'ÉTAT SOLIDE A L'ÉTAT LIQUIDE. — FUSION.

**Fusion.** — Lorsque ce passage a lieu sous l'influence de la chaleur, on lui donne plus spécialement le nom de *fusion*; il peut s'effectuer de deux manières bien distinctes :

1° Par un ramollissement graduel, à mesure que la température s'élève; c'est ce qui arrive avec le verre, la cire, les résines, certains corps gras, etc. Les propriétés qui caractérisent les solides, comme la résistance à la rupture, l'invariabilité de la forme extérieure, se modifient d'une manière progressive et continue, et par des transitions insensibles, se transforment en les propriétés d'un liquide plus ou moins visqueux. Il n'y a pas, à proprement parler, de température à laquelle la transformation du solide en liquide s'effectue, c'est-à-dire qu'il n'existe pas de point de fusion. On peut seulement tracer deux limites : l'une, au-dessous de laquelle le ramollissement n'a pas commencé; l'autre, telle que pour toutes les températures supérieures, la liquidité est complète. Entre ces deux limites, le corps participe à la fois des propriétés des solides et des liquides, se rapprochant davantage de celle de ces deux formes qui correspond à la limite la plus voisine de la température que l'on considère.

2° Pour certains corps, et ce sont les plus nombreux, les deux limites sont tellement rapprochées, que l'on peut regarder comme nulle la période intermédiaire : tels sont la glace, les métaux, etc.; ici nous avons un passage brusque de l'état solide à l'état liquide à une température déterminée, passage soumis aux lois suivantes :

**Lois de la fusion.** — a. Chaque corps fond à une température bien définie, que l'on appelle son *point de fusion*.

b. Quand la fusion a commencé, la température du corps demeure invariable et égale au point de fusion, jusqu'à ce que tout le solide soit liquéfié. La chaleur que l'on fournit au corps pendant tout le temps de la fusion n'affecte pas le thermomètre, elle est employée à effectuer le travail intérieur dont la désagrégation du solide est le résultat. On est convenu de donner le nom de

*chaleur latente de fusion* à cette chaleur, qui disparaît sous la forme de travail mécanique, afin de la distinguer de la *chaleur sensible*, de celle qui détermine la température du corps, et qui agit sur un thermomètre plongé dans sa masse.

c. *Le point de fusion et la chaleur latente de fusion sont des constantes spécifiques propres à caractériser une substance.* Elles varient beaucoup d'un corps à un autre sans lois apparentes. Nous verrons cependant que certains corps jouissant de propriétés analogues, tels que les différents composés organiques qui forment une série homologue, tels encore que les différents produits que l'on peut faire dériver les uns des autres par voie de substitution, présentent des températures de fusion qui varient d'une façon régulière; en général, le point de fusion s'élève à mesure que la complication moléculaire du composé va en augmentant davantage.

**Substances réfractaires.** — On donnait autrefois le nom de substances réfractaires à celles qui n'avaient pu être fondues; aujourd'hui, ces termes s'appliquent surtout aux matières qui ne prennent l'état liquide qu'à des températures très élevées, et voisines des plus hautes que nous savons produire. M. Despretz d'une part, M. Henri Sainte-Claire Deville et M. Gaudin de l'autre, ont singulièrement réduit le nombre des corps infusibles.

*Expériences de Despretz.* — Despretz a réuni en une seule les trois sources les plus énergiques de chaleur que l'on connaisse, en appliquant simultanément, à un même corps, la chaleur produite par la combustion d'un mélange d'oxygène et d'hydrogène dans les proportions qui constituent l'eau; les rayons solaires concentrés au foyer d'une lentille à échelons de 90 centimètres de diamètre; enfin l'arc fourni par une pile de 185 couples de Bunsen. La magnésie dure et compacte, qui devenait pâteuse sous l'action de la pile seule, se volatilisait avec production de fumées blanches abondantes, quand on ajoutait la chaleur condensée par la lentille. Une baguette d'anthracite de 30 millimètres de longueur sur un de section, se courbait en S sous l'influence de ces deux sources réunies. Avec une pile de 600 éléments, une fine baguette d'anthracite, de graphite, ou de charbon de sucre, fixée entre les électrodes dans un récipient rempli d'azote comprimé sous la pression de 3 atmosphères, se ramollit pour se courber et se détacher ensuite de l'électrode supérieure en se gonflant et se repliant en S. Enfin, ce savant a pu fondre par le même procédé l'alumine, le rutile, l'oxyde de fer, le disthène, le bore, le silicium, etc., que l'on regardait avant lui comme infusibles.

*Expériences de M. H. Sainte-Claire Deville.* — M. H. Sainte-Claire Deville a obtenu des températures élevées, capables d'amener à l'état liquide des substances très réfractaires, et cela de plusieurs façons :

1° Combustion de liquides. — Au moyen de la flamme du pétrole, ou de l'essence de térébenthine alimentée par un bon courant d'air, ce qui donne une température suffisante pour la fusion de la plupart des silicates.



2° Combustion du charbon. — Au moyen d'un cylindre de terre cuite, de 18 centimètres de diamètre environ, surmonté d'un dôme et posé sur un fourneau cylindrique ordinaire. En bas est une grille, et l'on fait arriver le vent par la buse d'un ventilateur qui s'adapte à une ouverture percée dans la porte du cendrier; on emploie comme combustible le charbon des cornues à gaz, réduit en menus fragments. Le maximum de température commence à 3 centimètres environ au-dessus de la grille et se continue pendant 8 centimètres à peu près. On fond aisément dans cet appareil le platine et la porcelaine; les vases à employer sont en chaux vive, et l'on en met deux l'un dans l'autre, ou bien en charbon que l'on enferme alors dans une enveloppe de chaux, d'alumine, ou de magnésie. M. Deville a pu fondre ainsi le manganèse, le chrome, le nickel, le cobalt et la silice; cette dernière représente la limite de ce que peut fournir le foyer; placée dans un creuset de charbon, enfermé lui-même dans une enveloppe de chaux, elle n'arrive pas à un état de liquidité parfaite.

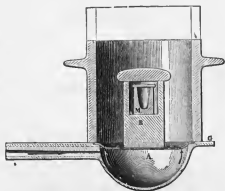


FIG. 10.

On peut encore disposer l'appareil sur une forge portable munie d'un bou soufflet. On pose alors un manchon de terre réfractaire d'environ 12 centimètres de diamètre intérieur, sur une grille percée de petits trous, qui ferme la cavité A (fig. 10) de la forge, et sur la grille on place le creuset B en chaux vive, qui à son intérieur en contient un second M, renfermant la matière à fondre. Le creuset B, épais, sert à protéger le second contre l'action des scories formées dans la combustion du charbon. On chauffe doucement d'abord avec du charbon de bois pour ne pas fendre les creusets, puis on remplit le cylindre avec des fragments du charbon des cornues, et l'on fait arriver par A un courant d'air actif. C'est encore à 2 ou 3 centimètres de la grille que se produit l'échauffement maximum, et il se maintient jusqu'à 7 ou 8 centimètres de hauteur. En plaçant dans cette zone la matière réfractaire, M. H. Sainte-Claire Deville a pu fondre le quartz et le platine, et même volatiliser ce dernier, mais le molybdène, le tungstène, l'iridium, ne peuvent être fondus dans cet appareil.

3° Emploi du chalumeau à gaz. — Au moyen du chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, ou à oxygène et gaz d'éclairage. Le chalumeau de M. H. Sainte-Claire Deville est formé d'un premier tube de cuivre D (fig. 11) de 12 millimètres de diamètre, muni d'un robinet R' de grande section, par lequel on fait arriver un courant de gaz d'éclairage ou d'hydrogène; dans le tube D en passe un second CE en cuivre, de 3 à 4 millimètres de diamètre intérieur, muni lui aussi d'un robinet R par lequel arrivera le courant d'oxygène, il est soutenu par une vis qui permet de l'enfoncer plus ou moins dans le tube D. A cause de la haute

température qui se développe à l'extrémité de l'appareil, on termine D par une extrémité légèrement conique *m*, en platine, qui continue le tube D lui-même, et l'on adapte à l'extrémité de CE un ajutage de platine, terminé par une ouverture étroite de 2 à 3 millimètres de diamètre, et qui s'y fixe à l'aide d'un pas

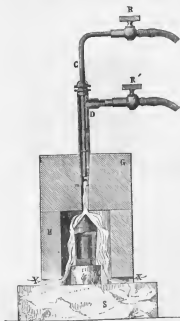


FIG. 11.

de vis. Le creuset de chaux *l* qui contient la matière à fondre est posé sur une plaque *S* de chaux, et entouré d'un cylindre de chaux vive *ll*, percé à sa base d'ouvertures *XY* qui laisseront passage aux produits de la combustion; enfin le cylindre *ll* est recouvert d'une plaque *G* toujours en chaux, percée d'une ouverture destinée à l'introduction de l'extrémité du chalumeau. Pour effectuer une fusion, on commence par faire arriver à l'aide du robinet *R'* un faible courant de gaz que l'on enflamme, on ouvre *R* de manière à donner la quantité d'oxygène nécessaire à le brûler, puis on fait plonger la flamme dans le trou de la plaque supérieure et l'on y fixe le bout du chalumeau. On chauffe les parois du four en augmentant peu à peu la vitesse du gaz jusqu'à ce qu'on ait atteint le maximum de température, et la flamme sort par les ouvertures *X, Y*, après avoir entouré complètement le creuset *l*. Ce procédé est extrêmement com-

mode pour fondre des substances très rétractaires, et c'est à l'aide de ce chalumeau que MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray sont arrivés à rendre industrielle la fusion du platine. Pour cette opération le creuset est supprimé et le four un peu modifié. Il se compose alors d'une sole ayant la forme d'une calotte sphérique, dont la hauteur est à peu près les deux tiers du rayon du cercle de base, et d'une voûte légèrement cintrée à sa partie inférieure et percée en son axe d'un trou destiné à laisser passage au chalumeau; la sole et la voûte sont taillées dans deux cylindres de chaux vive, qui s'appliquent exactement l'un contre l'autre, et latéralement chacune d'elles porte une rainure; celles-ci, en se superposant, constituent un canal par lequel s'échappent les produits de la combustion, et qui sert aussi à introduire les lames de métal à fondre. On élève ou on abaisse l'orifice du tube qui amène l'oxygène, de manière à chauffer assez fortement le fond du four pour que le platine y reste fondu, tout en laissant le maximum de chaleur un peu au-dessus. Il est bon que l'oxygène arrive sous une pression de 4 à 5 centimètres de mercure, de manière à imprimer au platine liquide un mouvement de rotation qui régularise la température dans toute la masse. C'est en opérant dans de grands fours assujettis par une ceinture de tôle, et chauffés simultanément par plusieurs chalumeaux, qu'on a pu fondre et couler des masses de 300 kilogrammes de platine iridié destinés à la confection des divers étalons du mètre international.

Le même chalumeau sert à fondre l'iridium et le ruthénium, mais il est indispensable de substituer au gaz d'éclairage, de l'hydrogène pur.

4° Fours et grilles à pétrole. — Par l'emploi des fours et des grilles à pétrole ou à huile de houille. L'appareil se compose d'une grille verticale dont la forme est représentée par la figure 12, et dont la grandeur des espaces vides a été calculée de telle manière que la combustion de l'huile soit complète, c'est-à-dire s'effectue sans production de fumée, et sans qu'il y ait appel d'un excès d'air qui, agissant comme matière inerte, abaisserait la température. L'huile enfermée dans un réservoir à écoulement constant tombe par un robinet convenablement réglé dans les entonnoirs C, et, de là, s'écoule par des tubes de cuivre dans des rigoles larges et plates I ménagées à la partie postérieure des barreaux de la grille. Celle-ci est construite de telle façon que l'huile, pendant qu'elle coule dans

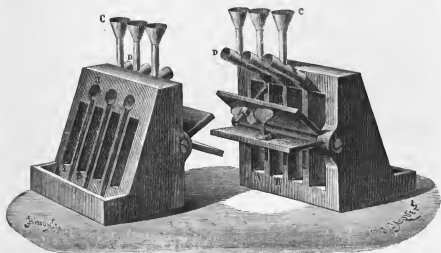


FIG. 12.

les rigoles, se volatilise, si bien qu'il n'en arrive pas à l'état liquide sur la sole du foyer; la grille se comporte alors comme une série de lampes, ses barreaux métalliques jouent le rôle de mèches, car, échauffés par la combustion de l'huile elle-même, ils volatilisent celle qui s'écoule à leur surface intérieure creusée en gouttière. L'air arrive dans le foyer par les intervalles A, B, et détermine la formation d'une flamme très vive de 25 à 30 centimètres de longueur, au delà de laquelle les produits de la combustion sont entièrement gazeux et invisibles, quoique portés à une très haute température.

En inclinant plus ou moins la paroi postérieure de la grille, on fait varier la longueur des gouttières, le chemin que parcourt l'huile à leur intérieur, et par conséquent le poids qui s'en volatilise en un temps donné; plus cette quantité sera considérable, plus il faudra augmenter le tirage de la cheminée, afin que la quantité d'air appelée soit suffisante pour opérer la combustion complète de la matière. Une gouttière horizontale placée devant les rainures et à leur base

empêche l'huile de tomber sur la sole avant d'être réduite en vapeurs; l'arrivée de l'air est réglée par des plaques de fonte que l'on peut ouvrir ou fermer plus ou moins à l'aide de vis, et qui permettent de restreindre les ouvertures A, B; si l'on ne dispose pas d'une cheminée à grand tirage on peut la remplacer en lançant, à l'aide d'un ventilateur, de l'air qui pénétrera dans le foyer sous une pression supérieure à celle de l'atmosphère. On adapte la grille à un fourneau ordinaire en la mettant à la place de la porte et en recouvrant les barreaux de la grille ordinaire horizontale avec une plaque réfractaire destinée à empêcher l'arrivée de l'air par cette grille inférieure. L'allumage se fait d'une façon extrêmement simple, en introduisant entre les barreaux quelques touffes d'é-toupe allumée ou même de papier, pendant qu'on fait arriver l'huile dans les gouttières I; le liquide s'enflamme au contact de l'é-toupe qui brûle, et, si le tirage est convenable, la combustion continue à partir de ce moment. Cet appareil permet de maintenir pendant des journées entières une température à peu près constante et excessivement élevée, car on peut arriver à fondre la porcelaine dans les fours alimentés par les huiles lourdes du gaz ou de pétrole, comme il vient d'être dit.

M. Gaudin s'est appliqué surtout à fondre aisément avec le chalumeau à gaz le quartz, l'alumine et les aluminates; il a pu réaliser ainsi la production de certaines pierres précieuses artificielles.

*Points de fusion de quelques corps.* — A l'aide de ces divers procédés, on est parvenu à obtenir la fusion de toutes les substances réfractaires, à l'exception de quelques-unes, telles que la chaux et la zircone; le tableau suivant donne la température de fusion d'un certain nombre de corps :

	Degrés.		Degrés.
Acide azotique monohydraté...	— 47	Essence d'anis.....	18
Chloroforme.....	— 70	Étain.....	235
Acide sulfureux.....	— 79	Fer doux..... vers	1500
Chloral anhydre.....	— 75	Fonte..... de 1050 à	1200
Ammoniaque liquide.....	— 80	Iode.....	107
Cyanogène.....	— 40	Lithium.....	180
Mercure.....	— 39	Naphtaline.....	78
Brome.....	— 7,3	Nitrobenzine.....	3
Alcool amylique.....	— 23	Or.....	1035
Essence de térébenthine.....	— 10	Palladium..... vers	1500
Glace.....	0	Paraffine.....	43,7
Acide azotique anhydre.....	29,5	Phosphore.....	44
Acide benzoïque.....	120	Platine.....	1775
Acide margarique.....	60	Plomb.....	335
Acide stéarique.....	70	Potassium.....	55
Acide sulfurique anhydre.....	25	Sélénium.....	217
Aluminium.....	609	Sodium.....	90
Antimoine.....	440	Soufre.....	114,5
Argent.....	954	Stéarine.....	61
Azotate d'argent.....	198	Sucre de canne.....	160
Bismuth.....	205	Tellure.....	525
Cadmium.....	500	Urée.....	120
Cuivre.....	1050	Zinc.....	450
Laiton.....	1315	Acier..... de 1300 à	1400

	Degrés.		Degrés.
Bronze..... vers	900	Acide formique.....	8,2
Iridium.....	1950	Azotate de potasse.....	306
Thallium.....	290	Azotate de soude.....	333
Rubidium.....	38,6	Hydrate de chloral.....	46
Magnésium..... vers	500	Acide sulfurique monohydraté.	10,5
Gallium.....	30	Acide sulfurique bihydraté....	7,5
Naphtaline.....	79	Acide phosphorique trihydraté.	41,15
Acide acétique.....	17	Glycérine.....	17

**Changements de volume qui accompagnent la fusion.** — La fusion d'un corps solide s'accompagne souvent d'un phénomène remarquable, qui est un changement brusque de volume et par conséquent de densité; d'une manière générale, la variation de volume d'un corps qui change d'état est supérieure à celle qu'il éprouverait, si la chaleur qu'il absorbe était employée seulement à en modifier la température. Quand on construit une courbe en prenant pour abscisses les températures, et pour ordonnées les volumes correspondants du corps considéré, on observe le plus souvent qu'elle est discontinue au voisinage du point de fusion; là, pour une variation infiniment petite de la température, il y a une variation finie du volume. Ce changement brusque ne se produit d'ailleurs qu'avec les corps présentant un point de fusion; pour les autres, la courbe peut être regardée comme continue, mais elle se relève rapidement entre les deux limites que nous avons indiquées; elle se montre d'autant plus régulière que l'intervalle qui sépare ces deux limites est plus étendu.

Le plus souvent, le volume d'un solide augmente au moment où il se liquéfie; on observe cependant quelquefois le phénomène inverse: il est offert en particulier par l'eau. La glace que l'on réchauffe se dilate d'abord, puis, arrivée à zéro, elle se liquéfie en diminuant brusquement de volume; cette contraction continue jusqu'à 4 degrés environ, température du maximum de densité, et, à partir de là, le volume croît d'une façon régulière à mesure que l'eau s'échauffe davantage.

L'augmentation de volume de l'eau, quand elle prend l'état solide, peut être mise en évidence de bien des manières. Les académiciens de Florence en ayant fait geler dans une sphère de cuivre hermétiquement close, celle-ci s'étendit au point de ne plus pouvoir traverser un anneau dans lequel elle passait librement avant la congélation. Huyghens a vu se briser un tube de fer, rempli d'eau, solidement fermé à ses deux extrémités et plongé dans un mélange réfrigérant. Des expériences effectuées à l'aide de bombes également pleines de ce liquide et fermées par un bouchon fortement enfoncé, ont montré la dilatation de la glace, soit en se brisant, et alors une lame d'eau congelée s'échappait de la fente, soit en laissant échapper le bouchon, pendant qu'un cylindre de glace sortait de l'orifice. On sait enfin que lorsqu'on abandonne de l'eau à la gelée dans un vase assez large, la surface de la glace est bombée et non pas plane, ce qui tient à ce que les parois et le fond se congelant les premiers, augmentent de volume et repoussent les parties centrales de la masse; les fissures et crevasses des glaciers sont précisément dues au retrait que la glace éprouve quand elle se refroidit, et qui peut être assez grand pour déterminer des ruptures.

Le bismuth et la fonte de fer se trouvent dans le même cas que l'eau; cette

augmentation de volume de la fonte, quand elle se solidifie, explique les avantages de cette matière, lorsqu'il s'agit du moulage en relief, et la rend éminemment propre à cette opération.

*Évaluation de la variation de volume qui accompagne le changement d'état.* — Expériences sur la glace. — De très nombreuses expériences ont été faites à ce sujet sur la glace. M. Brunner (de Berne), étudiant les densités de ce corps à diverses températures, en se servant du pétrole comme liquide intermédiaire, a trouvé 0,918 pour la densité à zéro, ce qui donne 0,09 pour l'augmentation de volume qui accompagne la congélation. Comme les nombres trouvés par les divers physiciens, à l'aide de méthodes analogues, présentent entre eux des différences très notables, M. Dufour a essayé d'éviter de peser la glace, en ayant recours à une méthode indirecte. Il cherche à préparer des mélanges d'eau et d'alcool, dans lesquels la glace peut rester en suspension, et prend ensuite la densité du mélange liquide en mesurant la perte de poids qu'y éprouve une masse de verre. La moyenne de vingt-quatre expériences l'a conduit au nombre 0,9178, qui diffère bien peu de celui de M. Brunner, et qui donne, pour l'augmentation de volume produite au moment de la solidification, le nombre 0,08952, c'est-à-dire environ  $\frac{1}{11}$  du volume de l'eau à zéro.



FIG. 13.

Expériences de M. H. Kopp. — M. H. Kopp a expérimenté sur un certain nombre de corps, avec l'appareil suivant (fig. 13) : la substance solide sur laquelle on veut opérer remplit un tube A en verre, placé lui-même dans une éprouvette B de plus grand diamètre. Celle-ci est fermée à l'aide d'un bouchon de liège, rendu imperméable par immersion dans de l'huile à 100 degrés, et que traverse un tube fin et gradué C. On remplit l'appareil jusqu'au zéro du tube C, avec un liquide dont la nature varie suivant celle du corps solide placé en A. Pour les sels, on emploie de l'huile d'olive; pour la glace, de l'essence de térébenthine; de l'eau, pour un grand nombre de substances; de l'acide sulfurique, pour le soufre, qui, lui, est enfermé dans un simple tube thermométrique sans bouchon. On chauffe l'appareil lentement, en le plaçant dans un bain d'huile, et l'on observe pour chaque température la position du niveau dans le tube; connaissant les coefficients de dilatation du verre et du liquide employés, on peut déduire facilement de l'observation le volume occupé par la substance A solide ou liquide. Voici quelques résultats :

Le phosphore se dilate régulièrement de zéro à 44 degrés avec un coefficient de dilatation égal à 0,000383, puis il fond et change brusquement de volume; celui-ci augmente dans le rapport de 1 à 1,0343. La dilatation du liquide s'effectue ensuite d'une manière uniforme avec un coefficient égal à 0,000506.

Le soufre, en fondant, augmente subitement de volume dans le rapport de 1,0956 à 1,1504. Sa dilatation, irrégulière avant la fusion, devient régulière après, avec un coefficient de dilatation dont la valeur est 0,000527.

La cire se dilate irrégulièrement et fond à 64 degrés sans éprouver de variation sensible de volume; sa dilatation se fait ensuite d'une façon régulière.

L'acide stéarique fond à 70 degrés, et son volume s'accroît dans le rapport de 1 à 1,1100.

La stéarine se dilate régulièrement jusqu'à 50 degrés, température à laquelle, d'après M. Duffy, elle éprouve une modification dans son état moléculaire; elle diminue alors brusquement de volume, dans le rapport de 1 à 0,977, puis elle se dilate régulièrement et fond à 60 degrés, en même temps que son volume augmente de 1 à 1,0496.

L'alliage de Rose (2 Bi, 1 Pb, 1 Sn) présente, vers 60 degrés, un maximum de dilatation, à partir duquel il se contracte jusqu'à 95 degrés. A cette température il fond, augmente de volume d'une manière rapide, mais non subite, puis la dilatation devient uniforme et sensiblement la même que celle de l'alliage solide, avant 60 degrés.

Le phosphate de soude ordinaire ( $\text{PhO}^5$ , NaO,  $2\text{HO} + 24\text{HO}$ ) fond à 33 degrés, et son volume, de 1 qu'il était, devient 1,0509.

Le chlorure de calcium cristallisé ( $\text{CaCl}$ ,  $6\text{HO}$ ) fond à 29 degrés, et son volume s'accroît de 1 à 1,0965.

Le nombre que M. Kopp trouve pour la contraction de la glace dont le volume, en se liquéfiant, passerait de la valeur 1 à 0,843, diffère beaucoup du nombre 0,917 de M. Brunner.

Erman a trouvé, par des expériences du même genre, que les changements de volume du phosphore peuvent être représentés par les formules suivantes :

$$\text{Entre } 0^\circ \text{ et } 30^\circ \dots V = 1 + 0,00047425 t.$$

$$\text{Entre } 30 \text{ et } 70^\circ \dots V = 1,045733 + 0,00090826 (t - 30).$$

D'une manière générale, nous voyons donc que le volume d'un corps augmente subitement au moment de sa fusion. La propriété contraire de l'eau, a dans l'économie de la nature, une très haute importance. Si, en effet, l'eau des lacs et des mers se contractait en se congelant, elle tomberait au fond et serait remplacée par de l'eau plus chaude et moins dense; celle-ci se congelant à son tour, déterminerait une circulation continue, l'eau plus légère montant à la surface, la glace plus lourde descendant au fond, et le phénomène ne s'arrêterait qu'après la solidification complète de la masse d'eau considérée; la mort de tous les animaux aquatiques serait la conséquence de cette solidification. Grâce à l'exception que l'eau présente, au contraire, elle se dilate par refroidissement, vient flotter à la surface du liquide plus chaud et plus lourd situé au-dessous, et quand la solidification survient, la glace, bien plus légère que l'eau sous-jacente, se maintient à la surface, formant un abri protecteur pour les êtres vivants qu'elle recouvre.

#### Des causes qui font varier le point de fusion. — Influence de la pression.

Puisque la plupart des substances se dilatent brusquement en devenant liquides, de solides qu'elles étaient, il est à présumer qu'une grande augmentation de pression ayant pour effet de rapprocher les particules d'un corps, doit faire que celui-ci dans ces conditions nouvelles se comportera comme s'il était refroidi; la pression doit donc mettre obstacle à la fusion, et celle-ci ne s'effectuer alors qu'à

une température plus élevée. Ainsi, le degré de chaleur auquel un corps se liquéfie doit varier avec la pression à laquelle il est soumis.

En effet, en partant du principe de Carnot, on peut établir que l'expression du travail produit par une quantité  $h$  de chaleur, qui passe d'un corps de température  $t$ , à un autre corps dont la température est  $t - T$ , est toujours :

$$M = h \int_{t-T}^t \mu dt,$$

$\mu$  étant, si la théorie de Carnot est exacte, un coefficient ayant la même valeur numérique pour tous les corps, gaz ou vapeurs. Appelons  $\sigma$  le rapport de la densité de la vapeur d'eau à celle d'un liquide à  $t^\circ$ ;  $v$ , le volume de la vapeur saturée qui peut être fournie à  $t^\circ$  avec ce liquide, par la quantité  $h$  de chaleur;  $dp$ , l'accroissement de la tension maximum de cette vapeur, quand la température passe de  $t-dt$  à  $t$ ;  $k$ , la chaleur latente de l'unité de volume de la vapeur à  $t^\circ$ , de sorte que l'on ait  $h = kv$ ; le travail d'une calorie passant d'un corps à  $T^\circ$  à un autre corps à zéro sera :

$$M = h \int_0^T \mu dt;$$

$\mu$  étant donné par la relation

$$\mu = (1 - \sigma) \frac{\left(\frac{dp}{dt}\right)}{k} :$$

d'après les recherches de M. W. Thomson, la valeur de  $\mu$  est 1,52.

Or, l'application de la théorie permet de conclure, à l'aide de raisonnements analogues à ceux de Carnot, que l'on peut, par l'intermédiaire de la glace, transporter une certaine quantité de chaleur d'une masse d'eau à zéro, à une masse d'eau à  $t^\circ$ , puis calculer le travail effectué dans cette opération, ainsi que la quantité de chaleur transportée. La formule

$$M = h \int \mu dt$$

devient alors applicable, et donne pour une variation de pression  $p$

$$0,0087p = 79,25 \int_T \mu dt,$$

0,0087 étant la différence qui existe entre le volume de 1 kilogramme d'eau et celui de 1 kilogramme de glace à zéro.

On déduit de là que tout accroissement de pression doit produire un abaissement dans la température de congélation de l'eau, et la formule précédente donne :

$$t = 0,0000725p,$$



ou bien, en exprimant  $p$  en atmosphères, la pression atmosphérique sur un décimètre carré se représentant par  $103^{\text{kilog}},28$  :

$$t = 0,0075 N,$$

$N$  étant le nombre d'atmosphères qui correspond à  $p$ . Donc un accroissement de pression de 1 atmosphère doit abaisser le point de fusion de la glace de  $0^{\circ},0075$  centigrades.

#### Vérification des données théoriques.

— Ces résultats théoriques ont été complètement vérifiés par les expériences de M. W. Thomson, et par celles de M. Mousson, sur la glace.

*Expériences de M. Thomson.* — L'appareil de M. W. Thomson (fig. 14) se compose d'un réservoir épais en verre A, muni à la partie supérieure d'une virole métallique B, portant un piston C, tout comme dans le piézomètre d'Erstedt. On y introduit un thermomètre  $a$ , entouré d'un tube de verre assez fort et hermétiquement fermé  $b$ , destiné à le soustraire à l'influence de la pression extérieure; ce tube contient du mercure en quantité suffisante pour recouvrir le réservoir du thermomètre. Le liquide thermométrique est de l'éther, qui se dilate environ huit fois plus que le mercure, et l'appareil, qui ne pouvait servir, du reste, qu'entre  $0^{\circ},56$  et  $1^{\circ},11$ , accusait facilement  $\frac{1}{150}$  de degré. Pour faire une expérience, on place, au fond du piézomètre, de la glace que l'on maintient à la partie inférieure à l'aide d'une rondelle de plomb munie d'une ouverture dans laquelle on introduit l'appareil thermométrique et à côté de celui-ci on dispose un petit manomètre à air comprimé D; on remplit d'eau le cylindre A, on place encore quelques fragments de glace à la partie supérieure, puis, en faisant descendre la vis G, on exerce des pressions graduellement croissantes que l'on évalue avec le manomètre. Comme le cylindre renferme toujours de la glace et de l'eau, le thermomètre doit être considéré comme indiquant à chaque instant la température de fusion de la glace dans les conditions de l'expérience. L'observation montre que cette température s'abaisse d'une manière continue à mesure que la pression s'élève, et que la glace fond :

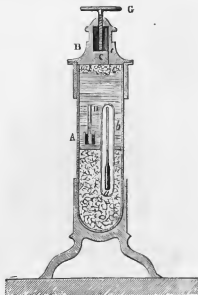


FIG. 14.

	Degrés.
Sous 1 atmosphère, à .....	0,090
8,1 — .....	— 0,059
16,8 — .....	— 0,129

Les nombres calculés avec la formule précédente sont —  $0^{\circ},61$  et —  $0^{\circ},126$ .

**Expériences de M. Mousson.** — M. Mousson s'est proposé de rechercher s'il ne serait pas possible de maintenir, par l'effet de la pression, de l'eau liquide bien au-dessous de zéro, ou, ce qui revient au même, de faire fondre une masse de glace à une température bien inférieure à celle sous laquelle le phénomène s'effectue à la pression ordinaire. Il a employé pour cela deux formes un peu différentes d'appareils.

1° Un gros prisme de fer (fig. 15) est composé de deux parties A, B, réunies ensemble par de fortes vis *a*, et laissant entre elles une cavité cylindrique *b*, dont

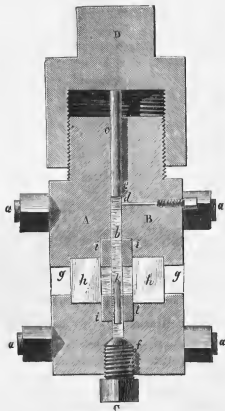


FIG. 15.

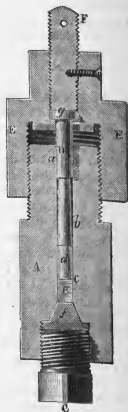


FIG. 16.

la partie inférieure est fermée très exactement par une vis conique C. Au milieu de sa longueur sont deux ouvertures *g*, fermées par deux gros prismes de verre *h*, qui permettent de voir à l'intérieur de la cavité, et celle-ci communique avec l'atmosphère par une ouverture latérale *d*. Pour opérer, on remplit d'eau la cavité cylindrique, et l'on y introduit un gros fil de cuivre *k*, assez long pour être vu à travers les ouvertures *g*; on ferme alors la partie supérieure avec un piston *c* sur lequel on exerce, à l'aide de l'écrou D, une pression considérable. Lorsque la base du piston dépasse l'orifice *d*, l'eau commence à être comprimée, et quand on a eue la compression suffisante, on refroidit l'appareil

dans un mélange réfrigérant. Tant que l'eau qui remplit la cavité *b* est liquide, le cylindre *k* peut être aperçu; il devient invisible au moment de la solidification, et la température à laquelle il disparaît est précisément celle à laquelle le changement d'état s'effectue; M. Mousson a pu abaisser ainsi à  $-5^{\circ}$  le point de fusion de la glace.

2<sup>o</sup> Il se sert d'un prisme d'acier A, (fig. 16), percé suivant son axe d'une cavité cylindrique, et muni d'une vis à sa partie supérieure. La cavité est fermée en bas par un cône de cuivre *f*, que presse une forte vis C; en haut elle est légèrement conique, et reçoit un long cône de cuivre *b* sur lequel s'appuie un piston d'acier D qu'on peut soumettre à une pression très énergique à l'aide de l'écrou E, que fait mouvoir un levier. Pour faire une expérience, on ferme la partie supérieure de l'appareil, on le renverse et on y introduit une tige de cuivre *d*, puis on le remplit d'eau jusqu'en B et on le refroidit. L'eau étant gelée, on enlève le peu de glace qui dépasse en B, on introduit le cône *f* et on ferme tout l'appareil avec la vis C, puis on le redresse, on le met dans un mélange réfrigérant, et on exerce avec la vis F une compression énergique. Sous l'influence de la pression la glace fond, l'index qui se trouvait à la partie supérieure de la cavité tombe au bas, et il y reste, quand, par la décompression, la solidification de l'eau se reproduit. M. Mousson est arrivé, à l'aide de cet appareil, à abaisser à  $-18^{\circ}$  le point de fusion de la glace, sous une pression qu'il évalue à 13000 atmosphères; la diminution correspondante du volume de l'eau était de 0,13 environ.

Il est clair que les raisonnements qui s'appliquent à la glace gardent leur valeur pour tout autre corps qui se comporte de même; par conséquent pour tous les corps qui diminuent de volume quand ils passent de l'état solide à l'état liquide, la pression abaisse le point de fusion.

*Expériences de M. Bunsen.* — Pour les corps qui se dilatent en devenant liquides, la théorie indique au contraire qu'un accroissement de pression doit rendre la température de fusion plus élevée; les expériences de M. Bunsen sur la paraffine et le blanc de baleine ont vérifié le fait.

Ce physicien emploie un tube de verre AB (fig. 17) à parois très épaisses, de 30 centimètres de long, et terminé par deux tubes capillaires; l'un BC, situé à la partie supérieure, est exactement calibré, l'autre ADG, à la partie inférieure, est deux fois recourbé à angle droit. On plonge la portion ADG dans le mercure, et l'on aspire en C, de manière à remplir le tube, puis on le ferme en C, à la lampe. Cela fait, on chauffe légèrement le réservoir AB, afin de faire sortir un peu de mercure par l'extrémité ouverte G, et l'on introduit en GG' à la place de ce mercure sorti par dilatation, la substance sur laquelle on veut opérer, puis on scelle l'orifice G. On ouvre alors en C, on fait sortir un peu de mercure que l'on remplace par de l'air, puis on ferme de nouveau cette branche; en plongeant la partie ADG dans un bain d'eau dont la température est un peu supérieure au point de fusion de la matière placée en GG',



FIG. 17.

celle-ci fond, et, quand on laisse l'eau se refroidir lentement, on observe que la solidification s'effectue à une température déterminée, indiquée par un thermomètre placé à côté de la branche GG'. On recommence l'opération en plongeant cette fois dans le bain une partie du réservoir AB; le mercure se dilate, il en résulte une augmentation de pression plus ou moins considérable, mesurée par la diminution du volume de l'air situé en C, et l'on remarque que, l'eau se refroidissant peu à peu, la température à laquelle la matière reprend l'état solide, est plus élevée que dans le premier cas. M. Bunsen a trouvé avec la paraffine et le blanc de baleine :

	Pression en atmosphères.	Température de fusion.
		Degrés
Blanc de baleine .....	{ 1	47,7
	{ 29	48,3
	{ 96	49,7
	{ 141	50,5
	{ 156	50,9
Paraffine. ....	{ 1	46,3
	{ 85	48,9
	{ 100	49,9

— Il demeure donc bien établi par la théorie, et vérifié par l'expérience, que le point de fusion d'une substance varie avec la pression qu'elle supporte, s'élevant ou s'abaissant quand la pression s'accroît, selon que la matière considérée diminue ou augmente de volume en se liquéfiant.

Nous verrons à propos du passage inverse de l'état liquide à l'état solide (p. 69), que l'état moléculaire du corps exerce aussi une influence considérable sur la valeur numérique de la température à laquelle le changement d'état s'effectue.

D'un autre côté, la température de fusion d'un corps n'est en rien modifiée lorsqu'il est plongé au milieu d'un liquide capable de le dissoudre en proportion plus ou moins grande, sans exercer sur lui d'autre action. C'est ainsi que le soufre mis en suspension dans l'acide sulfurique, le bichlorure d'étain, l'alcool amylique, fond exactement à la même température dans les trois liquides; il en est de même du phosphore, qui, placé dans l'eau, les alcools, le chloroforme, etc., fond à la température constante de 44°,2.

## § 6. — PASSAGE DE L'ÉTAT SOLIDE A L'ÉTAT LIQUIDE. — DISSOLUTION.

**Dissolution.** — Le passage de l'état solide à l'état liquide peut s'effectuer sans l'intervention directe et immédiate de la chaleur. Lorsqu'un corps solide est mis en contact avec un liquide, il arrive souvent qu'une partie du corps solide disparaît, en prenant la forme liquide, on dit alors qu'elle est *dissoute*; c'est ce qui a lieu, par exemple, quand on met l'eau en présence de la plupart des sels: le soufre, le phosphore, avec le sulfure de carbone; l'or, l'argent, avec le mercure, etc.; De plus, un liquide déterminé ne dissout pas, à une température donnée, une quantité indéfinie d'un certain corps, au bout de quelque temps la dissolution cesse, et l'on dit que le liquide est *saturé*; le poids maximum de substance dissoute varie en général avec la température.

*Variation de la solubilité avec la température.* — Pour se rendre compte de la manière dont cette variation s'effectue, il est excessivement commode d'avoir recours à une construction géométrique. Si l'on prend pour abscisses les différentes températures, et pour ordonnées les poids correspondants de sel dissous dans un même poids de liquide, on peut construire une courbe qui représente la solubilité du corps considéré dans le liquide que l'on emploie, et cela à toute température; plusieurs cas peuvent se présenter :

1° Quand il s'agit de sels peu solubles, la courbe se rapproche beaucoup d'une ligne droite: tel est le cas du sulfate de potasse.

2° D'une manière générale, la solubilité augmente à mesure que la température s'élève, et la courbe qui la représente est parfaitement régulière; il peut arriver cependant qu'elle offre un maximum, c'est-à-dire que la solubilité augmente d'abord jusqu'à une certaine température, pour diminuer ensuite: tel est, par exemple, le cas du sulfate de soude qui présente son maximum à la température de 33°.

3° Pour quelques corps, la solubilité va en diminuant au contraire à mesure que la température s'élève; certains sels de chaux présentent ce phénomène, qui est offert d'une manière très remarquable par le sulfate de cérium.

M. Nordenskjöld admet que l'on peut trouver une relation générale entre la quantité  $S$  d'un sel dissous dans l'eau à une température donnée  $t$ , et cette température; cette relation serait la suivante :

$$\frac{ds}{S} = f(t) dt;$$

elle devient

$$\text{Log } S = a + bt,$$

si l'on regarde  $f(t)$  comme une constante. En opérant sur les chlorures de potassium, de sodium, de baryum et d'ammonium, sur les azotates de potasse, de soude et de baryte, sur les chlorate, sulfate et chromate de potasse, ce physicien a trouvé que la formule

$$\text{Log } S = a + bt + ct^2$$

représente très exactement les résultats de ses expériences.

Les nombres suivants, déterminés par M. Alluard, donneront une idée de la manière dont la solubilité peut varier avec la température :

QUANTITÉS DISSOUTES DANS 100 PARTIES D'EAU.

Températures.	Sulfate d'ammoniaque.	Chlorhydrate d'ammoniaque.	Bitartrate de potasse.	Acide oxalique.	Bioxalate de potasse.
0°	71,00	28,40	0,32	5,2	2,2
10	73,65	32,84	0,40	8,0	3,1
20	76,30	37,28	0,57	13,9	5,2
30	78,95	41,72	0,90	23,0	7,5
40	81,60	46,16	1,31	35,0	10,5
50	84,25	50,60	1,81	51,2	14,8
60	86,90	55,04	2,40	75,0	20,5
70	89,55	59,48	3,20	117,7	27,1
80	92,20	63,92	4,50	204,7	34,7
90	94,85	68,36	5,70	345,0	42,9
100	97,50	72,80	6,90	fond dans son	
101	»	77,24	»	eau.	

Température.	QUANTITÉS DISSOUTES DANS 100 PARTIES D'EAU.	
	Sulfate de soude.	Carbonate de soude CO <sub>2</sub> .NaO 10 H <sub>2</sub> O.
0°	12,17	»
12	26,50	»
14	»	10,4
25	99,50	»
30,75	215,17	»
31,84	270,22	»
32,73	322,12 (maximum)	»
33,88	312,11	»
36	»	833,0 (maximum)
40	291,00	»
50	262,00	»
60	244,00	»
70	229,00	»
103	210,00	445,0

**Phénomènes thermiques qui accompagnent la dissolution.** — Le changement d'état par voie de dissolution, diffère bien moins qu'il ne semble au premier abord, de la fusion qui se produit par application directe de la chaleur; à la vérité il n'y a plus ici de point de fusion, mais cependant la température varie durant l'acte de la dissolution; il faut, en effet, pendant qu'elle s'effectue, fournir au corps soluble la quantité de chaleur nécessaire pour le fondre, puis celle qui est employée à écarter ses particules après la fusion, de manière à le répandre dans tout le liquide, qui, on le sait, a partout la même composition. De fait, la dissolution est un moyen indirect d'arriver au résultat que l'on obtient par une application immédiate de la chaleur, avec cette différence, qu'une substance qui fond sous l'action du feu, présente après sa liquéfaction un volume qui diffère peu de celui qu'elle offrait à l'état solide, la température restant à peu près constante, tandis que par voie de dissolution on peut augmenter le volume d'une façon presque arbitraire, selon la quantité de dissolvant que l'on emploie.

*Recherches de M. Berthelot.* — A première vue, on serait tenté de distinguer les corps en deux catégories : ceux qui se dissolvent en absorbant de la chaleur, et ceux dont la dissolution en dégage; mais M. Berthelot a établi que cette division est purement accidentelle, et due aux conditions de température dans lesquelles on se trouve placé, au moins en ce qui concerne les sels anhydres et ceux qui renferment peu d'eau de cristallisation. Les chaleurs spécifiques des dissolutions salines étendues sont toujours inférieures à la somme des chaleurs spécifiques du sel anhydre et de l'eau qui le dissout; l'écart, qui augmente à mesure que la dilution est plus grande, semble tendre vers une certaine limite telle, que la chaleur spécifique atomique (produit de la chaleur spécifique rapportée à l'unité de poids, par l'équivalent) des dissolutions étendues, finit par être moindre que celle de l'eau seule qui entre dans leur constitution; on tire de là certaines relations qui permettent de conclure que, si la dissolution d'un sel minéral anhydre dans une grande quantité d'eau, à la température ordinaire, absorbe de la chaleur, cette absorption croîtra sans cesse à mesure que la température initiale s'abaissera, pour diminuer, au contraire, si la température

s'élève; à une certaine température, la dissolution devra donc s'effectuer sans variation de chaleur. D'une manière générale, l'effet thermique de toute dissolution d'un sel anhydre qui absorbe de la chaleur en se dissolvant dans une grande quantité d'eau, doit changer de signe à une température déterminée que M. Berthelot appelle *température d'inversion*. Il en résulte que puisque la valeur absolue, et même le signe de la variation de chaleur qui accompagne la dissolution, changent avec la température à laquelle on opère, ces variations ne peuvent servir à caractériser le phénomène qui se passe dans chaque cas particulier. Il est cependant à remarquer que tandis que la chaleur spécifique d'un corps fondu est toujours plus grande que celle du même corps à l'état solide, la chaleur spécifique d'une solution d'un sel anhydre dans l'eau pure est presque toujours inférieure à celle du système initial. Le travail intérieur que la chaleur doit effectuer pour produire une variation donnée de température, offre donc un caractère très différent, et en quelque sorte opposé, dans les deux cas.

#### Des causes qui font varier la solubilité.

1° *Influence de la nature du corps.* — Chaque corps différent a, dans un liquide déterminé, une solubilité qui lui est propre et qui le caractérise vis-à-vis ce liquide; des corps très analogues peuvent avoir des solubilités très différentes dans un même dissolvant, comme le montre le tableau ci-après :

A 15 degrés, 100 grammes d'eau dissolvent :

Sulfate de potasse.....	10,05
Bisulfate de potasse.....	50,00
Sulfate de soude anhydre.....	12,49
Sulfate de soude, à 10 H <sub>2</sub> O.....	35,49
Alun.....	10,94
Sulfate de cuivre, à 5 H <sub>2</sub> O.....	33,10
Sulfate d'ammoniaque.....	66,74
Sulfate de zinc.....	140,52
Sulfate de magnésie, à 5 H <sub>2</sub> O.....	92,22
Sulfate d'argent.....	0,50
Sulfate de cobalt, à 7 H <sub>2</sub> O.....	4,00
Sulfate de fer à 7 H <sub>2</sub> O.....	35,00
Sulfate d'alumine.....	50,00
Sulfate de glucine.....	100,00
Sulfate de manganèse, à 4 H <sub>2</sub> O.....	143,00
Sulfate de nickel, à 7 H <sub>2</sub> O.....	33,30
Sulfate de thallium.....	4,80
Sulfate de chaux.....	0,20
Sulfate de plomb.....	0,0031
Sulfate de mercure (Hg <sup>2</sup> O).....	0,20
Sulfate de strontiane, 1 partie dans.....	15000 d'eau
Sulfate de baryte, 1 partie dans.....	300000 d'eau
Sulfate de quinine, 1 partie dans.....	740 d'eau
Azotate de baryte.....	7,91
Azotate de potasse.....	24,30
Azotate de soude.....	49,69
Azotate d'argent.....	100,00
Azotate de magnésie, à 6 H <sub>2</sub> O.....	200,00
Azotate du nickel, à 6 H <sub>2</sub> O.....	50,00

Azotate d'urane, à 3 H <sub>2</sub> O.....	200,00	
Azotate double de magnésie et d'ammoniaque.....	10,00	
Azotate de strontiane, à 5 H <sub>2</sub> O.....	20,00	
Azotate de thallium.....	10,60	
Azotate de plomb.....	52,50	
Chlorure d'ammonium.....	31,90	
Chlorure de baryum.....	34,58	
Chlorure de potassium.....	35,50	
Chlorure de sodium.....	35,80	
Chlorure de calcium.....	400,00	
Protochlorure d'étain.....	270,00	
Chlorure de manganèse.....	61,00	
Chlorure de magnésium, à 6 H <sub>2</sub> O.....	166,00	
Bichlorure de mercure.....	7,00	
Chlorure de nickel, à 9 H <sub>2</sub> O.....	66,00	
Chlorure de plomb.....	0,90	
Chlorure de strontium.....	50,00	
Chlorure de thallium.....	0,35	
Iodure de potassium.....	143,00	
Chromate de potasse.....	43,80	
Bichromate de potasse.....	9,12	
Hyposulfate de potasse.....	6,00	
Sulfite de potasse.....	100,00	
Chlorate de potasse.....	6,00	
Perchlorate de potasse.....	1,48	
Bromate de potasse.....	6,20	
Iodate de potasse.....	7,80	
Biodate de potasse.....	1,33	
Periodate de potasse.....	10,00	
Borax.....	3,92	
Phosphate de soude cristallisé.....	12,73	
Carbonate de soude anhydre.....	18,08	
Carbonate de potasse.....	110,00	
Bicarbonate de potasse.....	24,00	
Acétate de plomb.....	45,60	
Cyanoferrure de potassium.....	29,20	
Sucre.....	209,74	
Acide oxalique.....	6,60	
Acide tartrique.....	66,60	
Acide citrique.....	120,00	
Acide picrique.....	0,55	
Acide phénique.....	5,00	
Acide succinique.....	20,00	
Acide benzoïque.....	0,25	
Acide borique.....	3,30	
Acide iodique.....	200,00	
Acide arsénieux vitreux.....	4,00	
Acide arsénieux opaque.....	1,25	
Acide urique, 1 partie dans.....	15000	d'eau
Quinine.....	0,25	
Codéine.....	1,50	
Atropine.....	0,33	
Morphine.....	0,10	
Strychnine, 1 partie dans.....	2500	d'eau



Oxyde d'argent se dissout dans.....	3000 fois son poids d'eau	
Oxyde de mercure — ...	2000 à 3000	—
Oxyde de plomb — .....	7000	—
Oxyde de zinc — .....	100000	—
Oxyde de fer — .....	150000	—
Magnésie — .....	100000	—
Chaux — .....	780 à 18°	
Strontiane — .....	130 à 20°	
Baryte — .....	29	
Soude — .....	3	
Potasse — .....	4	
Carbonate de magnésie — .....	10000	
— chaux — .....	50000 à 30000	
— strontiane — .....	30000	
— baryte — .....	25000	

2° *Influence des substances déjà dissoutes.* — Lorsqu'on a dissous un sel dans l'eau de manière à obtenir une liqueur saturée, la dissolution ainsi obtenue n'a pas perdu pour cela la faculté de dissoudre d'autres matières solides; si la seconde substance que l'on introduit n'a pas d'action chimique sur la première, il peut arriver que la liqueur qui d'abord était saturée de celle-ci, soit devenue apte à en dissoudre une quantité nouvelle, ou bien qu'elle laisse précipiter une partie de la matière qu'elle retenait auparavant. Au fond, cela revient à examiner l'action d'un nouveau dissolvant sur la matière primitivement considérée, et à comparer entre elles les solubilités de cette matière dans l'eau pure, et dans des liquides complexes, qui sont eux-mêmes des dissolutions.

En réalité toutefois, le phénomène est un peu plus compliqué. Si deux corps A et B, solubles dans un même liquide C, et dépourvus d'action chimique l'un sur l'autre, se trouvent dans la même dissolution, et tous deux en excès, A se dissolvant, non pas dans le liquide C, mais dans ce liquide saturé de B, présentera une solubilité différente de celle qu'il offrirait, à la même température, dans le liquide C à l'état de pureté. Mais, de même, B à son tour se dissoudra dans une liqueur saturée de A, de sorte que trois cas peuvent se présenter : 1° Les solubilités de A et de B sont augmentées toutes deux ; 2° elles sont toutes deux devenues moindres ; 3° une seule d'entre elles est modifiée dans un sens ou dans l'autre. — Il est bien évident d'ailleurs que la valeur absolue de ces variations change avec la température à laquelle on opère.

3° *Influence d'un second dissolvant.* — La solubilité d'un corps dans un mélange de deux liquides capables de le dissoudre, est toujours plus faible que la somme des solubilités dans chacun des deux dissolvants pris isolément ; en effet, si l'on prend deux solutions saturées d'un même corps, dans deux liquides différents, et à la même température, puis qu'on les mélange, on obtient habituellement un précipité immédiat d'une partie de la matière dissoute. La quantité qui se précipite est d'autant plus considérable que la température est moins élevée, ou qu'on ajoute une plus grande quantité du moins bon dissolvant ; la précipitation n'est du reste jamais complète. C'est ainsi, par exemple, que le sulfure de carbone saturé de soufre, de phosphore ou d'iode, en dépose une partie,

quand on ajoute à la liqueur un liquide tel que l'alcool, le chloroforme, l'éther, l'esprit de bois, l'alcool amylique, la benzine, saturés de ces mêmes corps.

MM. Berthelot et Jungfleisch ont montré, qu'étant donnés deux dissolvants qui ne se mélangent pas, puis un corps soluble dans chacun d'eux, et pouvant se dissoudre en entier dans les conditions de l'expérience, les quantités dissoutes par un même volume des deux liqueurs sont entre elles dans un rapport constant, qui ne dépend que de la concentration des liqueurs et de la nature du corps. Ce rapport, que ces savants appellent *coefficient de partage*, paraît tendre vers une certaine limite, quand on compare entre elles des dissolutions très étendues, et vers une autre limite, pour des liqueurs voisines du point de saturation. Il semble tout d'abord que cette dernière doive être le rapport des solubilités de la substance considérée, dans chacun des deux liquides pris séparément, mais il n'en est rien; on observe l'existence d'un coefficient de partage dont la valeur est finie, même lorsque la solubilité de la substance dans un des liquides est infinie, c'est-à-dire lorsque, à une température donnée, elle s'y dissout en toutes proportions.

*4° Influence de la pression.* — Elle agit, dans certains cas au moins, pour augmenter la solubilité; si l'on considère, par exemple, une dissolution saturée de sulfate de soude à la température de 16°,5, et qu'on la comprime en présence d'un excès de sulfate, de manière à exercer sur elle une pression de 30 atmosphères, on constate qu'un litre de solution saturée dissout, en passant à 30 atmosphères, environ 30 grammes de sulfate de plus qu'il n'en retient sous la pression atmosphérique.

Il ne paraît pas qu'une augmentation de pression puisse diminuer la quantité de matière dissoute, la température demeurant invariable; en effet, des dissolutions saturées de sulfates de potasse et de zinc, de sel marin, etc., ne cristallisent pas, quand on exerce sur elles une pression énergique.

*5° Influence de l'état moléculaire de la substance soluble.* — Elle a été mise en évidence par des expériences de M. Lamy sur la solubilité de la chaux dans l'eau, solubilité qui peut varier d'une manière permanente ou passagère, avec la nature, l'origine, l'état d'agrégation de cette base; elle est momentanément diminuée quand on soumet la chaux à plusieurs lavages successifs, ou bien lorsqu'on chauffe, entre 30 et 40 degrés, le lait calcaire qui sert à préparer la dissolution; au contraire, la déshydratation de la chaux, son recuit au rouge, augmentent la solubilité d'une façon permanente.

Lorsqu'on fait bouillir un lait de chaux pendant deux ou trois heures, la solubilité de la base est rendue moindre; avec de la chaux recuite elle subit une diminution permanente; avec de la chaux de marbre délayée depuis plusieurs mois, l'effet produit s'affaiblit avec le temps, de manière à disparaître d'une façon à peu près complète. Du reste, la solubilité de différents échantillons calcinés pendant plus ou moins longtemps, à une température plus ou moins élevée, est variable pour chacun d'eux à l'origine, mais elle tend vers une limite qu'elle atteint au bout d'un intervalle de trois à six mois. Dans tous les cas, les différences de solubilité sont moins marquées à 100° qu'aux températures ordinaires.

Voici, d'après M. Lamy, les quantités de chaux que 1000 grammes de la dissolution renferment :

T	(1)	(2)	(3)
—	—	—	—
Degrés.	gr.	gr.	gr.
0	1,362	1,381	1,430
10	1,311	1,342	1,384
15	1,277	1,299	1,348
30	1,142	1,162	1,195
45	0,996	1,005	1,033
60	0,844	0,868	0,885
100	0,562	0,576	0,584

(1) Chaux provenant de la calcination du carbonate, obtenu en décomposant du nitrate de chaux pur par du carbonate d'ammoniaque.

(2) Chaux du marbre.

(3) Chaux déshydratée, ou recuite au rouge.

Nous verrons plus loin que si les modifications moléculaires qu'un corps a pu subir, se manifestent dans sa solubilité comme on vient de le dire, on retrouve également leur influence dans la température à laquelle le changement d'état s'effectue sous l'influence directe de la chaleur.

## BIBLIOGRAPHIE

ALLIARD. — Note sur la solubilité des sels. *Comptes rendus*, LIX, 500.

BERTHELOT. — Sur le point de fusion des corps cireux et résineux. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XII, 193.

— Sur la mesure des basses températures, et sur quelques points de fusion. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], XIV, p. 441.

— Etudes sur la dissolution des sels dans l'eau. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], IV.

BERTHELOT et JUNGLEICH. — Influence d'un second dissolvant. *Bull. de la Société chim. de Paris*, XIII, p. 303.

BINEAU. — Sur la solubilité de divers oxydes métalliques, ou carbonates terreux. *Comptes rendus*, XLI, p. 509.

BOETS. — Observations sur la fusion et la solidification. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XLIV, p. 152.

BUNSEN. — Influence de la pression sur la température de fusion. *Pogg. Ann.*, LXXXI, p. 502.

CLAUSIUS. — Note sur la fusion de la glace. *Pogg. Ann.*, LXXXI, p. 168.

DESPRETZ. — Effets de fusion produits à l'aide de l'arc voltaïque, etc. *Comptes rendus*, XXXVIII, 75; XXXIX, 48, 515, 709.

DIACON. — Sur la solubilité. *Thèse de la Faculté des sciences de Montpellier*, 1864.

DUFOUR. — Recherches sur la solidification et l'ébullition. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], LXVIII, p. 370.

ERMAN. — Influence que la liquéfaction exerce sur le volume, et la dilatabilité de quelques substances. *Comptes rendus*, XI, p. 197.

GÉRARDIN. — Détermination de la température de fusion des corps mauvais conducteurs. *Compte rendu*, LIV, 1082.

— Solubilité d'un corps dans un mélange de ses dissolvants. *Comptes rendus*, LV, 142.

— Recherches sur la solubilité des sels dans les mélanges d'eau et d'alcool. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], V, p. 129.

JUNGLEICH. — Sur le point de fusion des différents dérivés de la benzine. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XV, p. 316.

KARSTEN. — Sur la solubilité de certains sulfates. *Mémoires de l'Acad. des sciences de Berlin*, 1840.

H. KOPP. — Sur les changements de volume qui accompagnent l'élévation de température et la fusion. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XCIII, p. 129.

LAMY. — Mémoire sur la solubilité de la chaux dans l'eau. *Comptes rendus*, LXXXVI, p. 333.

- MICHEL et KRAFFT. — Mémoire sur les dissolutions salines. *Ann. der Chem. und Pharm.*, [3], XII, p. 471.
- MOUSSON. — Note sur quelques faits relatifs à la fusion et à la formation de la glace. *Pogg. Ann.*, CV, p. 161.
- NORDENSKJÖLD. — Influence de la température sur la solubilité des sels dans l'eau. *Pogg. Ann.*, CXXXVI, p. 309.
- PAYEN. — Sur la solubilité du carbonate de soude. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XLIV, p. 233.
- PERROZ. — Sur la solubilité. *Comptes rendus*, LXI, p. 915.
- Sur la solubilité en général et sur celle des sels en particulier. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], XLIII, 276.
- PFÄFF. — Sur la solubilité. *Ann. der Chem. und Pharm.*, 1856.
- ROBIN (Ed.). — Causes de la fusion ; lois qui la régissent. *Comptes rendus*, XLIX, p. 983 ; L, p. 437.
- RUDOLF. — Détermination des points de fusion et de solidification des graisses. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XXXIII, p. 78.
- Froid produit par la dissolution des sels dans l'eau. *Pogg. Ann.*, LXXXVI, p. 276.
- SAINT-CLAIRE DEVILLE (H.). — Mémoire sur la production des températures très élevées. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XLVI, p. 182.
- THOMSON (J.). — Considérations théoriques sur la congélation de l'eau sous de fortes pressions. *Transactions of the Royal Society of Edinburgh*, XVI, p. 575.
- Influence exercée sur la cristallisation et la liquéfaction par des actions mécaniques qui tendent à changer la forme des cristaux. *Proceedings of the Royal Society*, XI, p. 501.
- Note sur quelques théories et expériences nouvelles, relatives à la glace considérée au voisinage de son point de fusion. *Philosophical Magazine*, [4], XIX, p. 331.
- Sur le phénomène de Regel. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], LXVI, p. 501.
- THOMSON (W.). — Examen de la théorie de la puissance motrice de la chaleur, de S. Carnot. *Trans. of the Royal Society of Edinburgh*, XVI, p. 541.
- Influence de la pression sur le point de fusion de la glace. *Philos. Magaz.*, [3], août 1850, p. 123.
- VIOLLE. — Points de fusion de divers métaux réfractaires. *Comptes rendus*, LXXXIX, p. 702.
- WIMMEL. — Sur le point de fusion des graisses, et leur mode de solidification. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XIV, p. 479.

## § 7. — PASSAGE DE L'ÉTAT LIQUIDE A L'ÉTAT SOLIDE. SOLIDIFICATION D'UNE MATIÈRE FONDUE.

**Solidification.** — Lorsque, par un moyen quelconque, on enlève à un liquide une quantité suffisante de chaleur, il repasse à l'état solide, et ce passage s'effectue suivant deux modes différents qui correspondent tout à fait à ceux que l'on observe dans la liquéfaction. Tantôt le changement d'état a lieu d'une manière insensible, de telle sorte que le corps présente successivement tous les degrés de consistance entre le liquide et le solide, tantôt la solidification s'opère brusquement. Dans ce dernier cas le phénomène est régi par les lois suivantes :

*Lois de la solidification.* — 1° *Le point de solidification ou la température de solidification d'une substance, est fixe, dans des conditions déterminés ; il est le même que le point de fusion.*

2° *Pendant tout le temps de la solidification, la température de la masse demeure invariable.* On se rend compte aisément de ce fait, en remarquant que si pendant que le corps se solidifie, la température tend à décroître sans cesse, d'un autre côté, chaque unité de poids du corps abandonne en changeant d'état, toute la chaleur qui lui avait été fournie lors du passage inverse ; cette chaleur, qui redevient sensible au thermomètre, rétablit continuellement l'égalité de température. C'est l'analogue de ce qui a lieu pendant la fusion, où la température demeure encore invariable, tant qu'il reste une portion

du corps non fondue, et cela malgré l'action constante de la source de chaleur. On donne à la chaleur qui semble disparaître ainsi le nom de *chaleur latente*, non pas qu'elle ait disparu sans laisser de traces, puisque le changement d'état rend sa présence manifeste, mais simplement parce que cette chaleur n'est pas employée à modifier la température du corps. Le changement d'état correspond donc à une variation subite dans la quantité de chaleur que le corps renferme, c'est-à-dire à une modification brusque de la force vive de ses particules.

Le dégagement de chaleur qui accompagne le retour à l'état solide explique la lenteur plus ou moins grande de la solidification. Si, par exemple, on projette un morceau de glace dans de l'eau à zéro, la congélation ne se fait pas instantanément dans toute la masse liquide. Les parties voisines de la glace se solidifient seules, en abandonnant un certain nombre de calories qui élèvent la température des couches voisines, et il faut que ces dernières soient retombées à zéro pour qu'il y ait une nouvelle congélation; la solidification se fera donc de proche en proche, et d'autant moins vite que la température de l'air ou du milieu ambiant sera plus voisine de la température de solidification du corps considéré.

*Corps réfractaires.* — De même que nous avons trouvé des corps réfractaires, qui ne fondent qu'aux températures les plus hautes que nous sachions produire, de même il existe des corps qui ne prennent l'état solide que sous l'influence de refroidissements excessifs; l'alcool absolu, par exemple, et divers autres liquides organiques ne se solidifient pas à des températures de  $-120^{\circ}$  environ.

*Changements de volume qui accompagnent la solidification.* — La solidification s'accompagne de changements de volume plus ou moins brusques. Le phénomène est, au signe près, exactement la contre-partie de ce qui se passe lors de la fusion. Ainsi, tandis que l'eau en se solidifiant augmente notablement de volume, la paraffine éprouve au contraire un retrait considérable.

*De la surfusion.* — La première loi énoncée ci-dessus (p. 64), et relative à la fixité de la température de solidification, est sujette à des perturbations considérables; l'expérience permet de constater aisément que, dans un certain intervalle de température compris entre le point de fusion et une limite inférieure à ce point, un corps peut, à une température donnée, affecter tantôt la forme solide, tantôt celle de liquide; mais dans de semblables conditions l'état solide est, pour le corps qui le possède, une forme absolument stable qui se conserve tant qu'on n'emploie pas un des moyens précédemment indiqués pour provoquer la fusion. Au contraire, l'état liquide correspond à un équilibre instable qui peut être détruit par de faibles influences, et dans ce cas, la masse se solidifie d'une façon brusque, mais non pas instantanée à cause de la chaleur qui, comme on l'a dit plus haut (p. 64), est mise en jeu lors de l'acte de la solidification.

*Surfusion de l'eau.* — Les expériences de Blagden et de Fahrenheit ont

montré que l'eau, qui se solidifie à zéro dans les conditions ordinaires des expériences, peut être maintenue à l'état liquide jusqu'à  $-12^{\circ}$ , quand on prend soin de l'enfermer dans des vases de très petit diamètre, fermés et soustraits à toute agitation; cette eau se solidifie lorsque par un mouvement local, comme les vibrations que produit un archet frotté sur le tube, on change la situation relative de portions voisines du liquide. Sitôt commencée en un point, la cristallisation se propage rapidement à toute la masse. Sorby, en opérant dans des tubes capillaires, a pu conserver l'eau liquide à  $-20^{\circ}$ ; pour faire une observation, il éclairait le tube avec un jet de lumière polarisée, et l'apparition de certaines couleurs indiquait le moment de la cristallisation de l'eau renfermée dans les tubes.

Lorsqu'on veut produire le phénomène de surfusion sur une masse d'eau un peu considérable, on peut se servir d'un matras d'essayeur rempli aux deux tiers d'eau distillée, et contenant un thermomètre dont le réservoir plonge dans ce liquide. On fait bouillir l'eau pour éliminer tout l'air dissous, et pour chasser en même temps celui qui remplit le ballon dont on ferme ensuite le col à la lampe. En plongeant l'appareil dans un mélange réfrigérant, on peut aisément amener l'eau à  $-8^{\circ}$  sans qu'elle se solidifie, mais une agitation brusque détermine immédiatement la formation de la glace, et en même temps la température indiquée par le thermomètre intérieur remonte à zéro.

Nous avons vu (p. 53,) que l'augmentation de la pression change le point de fusion d'une substance, mais il ne faut pas confondre ce fait avec celui de la surfusion. Si, par exemple, on enferme de l'eau à  $+4^{\circ}$  dans un canon d'acier fondu, à parois assez épaisses pour qu'on puisse les considérer comme inextensibles, et qu'on ferme le canon, on peut abaisser la température de cette eau jusqu'à  $-24^{\circ}$  sans qu'elle se solidifie; mais le changement d'état s'opère instantanément dès qu'on supprime, en ouvrant le canon, l'obstacle qui s'opposait à la dilatation de l'eau refroidie, c'est-à-dire la pression qui en résulte. La surfusion doit s'entendre, non pas d'un abaissement du point de fusion produit par la pression, mais bien d'un état particulier d'équilibre instable, qui permet au corps considéré de rester liquide, alors que normalement il prend la forme solide dans les mêmes conditions expérimentales.

*Expériences de M. Dufour.* — Le retard de solidification de l'eau est favorisé par l'absence de tout mouvement, et même du contact de l'air. L'expérience a montré au contraire que des ébranlements ou le contact de corps solides à arêtes vives déterminent le changement d'état. M. Dufour est arrivé à conclure de ses expériences, que la fluidité de l'eau refroidie se continuerait pendant un temps d'autant plus long, qu'elle serait en contact avec le moins possible de solides, et il en a tiré un moyen d'obtenir facilement un très grand nombre de corps à l'état de surfusion, en supprimant tout à fait les parois solides, et suspendant le liquide étudié au milieu d'un autre de même densité.

Pour l'eau, par exemple, on se sert d'un mélange à proportions convenables de chloroforme et d'huile d'amandes douces, ou de cette huile et de pétrole, mélanges ne dissolvant pas l'eau, ayant même densité qu'elle, et capables de subir, sans se congeler, un assez fort abaissement de température. A l'aide d'une

pipette, on introduit dans l'intérieur de la masse de l'eau qui y flotte en gouttes isolées plus ou moins volumineuses, et l'on abaisse graduellement la température; on observe alors que les différentes gouttes peuvent demeurer liquides entre  $-4^{\circ}$  et  $-20^{\circ}$ , les globules les plus petits étant ceux qui gèlent avec le plus de difficulté; si l'on agite le vase, si l'on touche les globules surfondus avec des baguettes de diverse nature, si l'on introduit à l'intérieur, des corps solides tels que sable, sulfates de soude, de potasse, sucre, etc., la cristallisation peut tantôt se produire, tantôt ne pas avoir lieu, mais le contact d'un fragment de glace, si petit qu'il soit, détermine toujours et immédiatement la solidification de la goutte surfondue avec laquelle il a été mis en rapport.

En prenant pour liquide ambiant une solution de chlorure de zinc convenablement concentrée, on peut obtenir des sphères de soufre de 6 millimètres de diamètre, encore liquides à  $+50^{\circ}$ , et de plus petites jusqu'à  $+5$  et  $+10^{\circ}$ . Des globules de  $1/2$  millimètre de diamètre peuvent ainsi rester liquides à  $5^{\circ}$  pendant plusieurs jours; le contact d'un corps solide détermine souvent leur solidification, celle d'une parcelle de soufre cristallisé la produit invariablement, et le globule qui augmente de densité en se congelant, tombe alors au fond du vase. Dans la même dissolution, le phosphore qui fond à  $44^{\circ}$  peut rester en grosses sphères liquides à  $+20^{\circ}$ ; en globules de 1 à 2 millimètres de diamètre, même à zéro. (Il est bon dans cette opération de recouvrir le chlorure de zinc d'une couche d'huile.) Du reste, le phosphore reste très facilement liquide dans l'eau à  $+38^{\circ}$ , sans précaution aucune, il suffit d'en placer des morceaux recouverts d'eau dans un tube de verre, de les fondre et de laisser refroidir lentement. Le contact d'un solide quelconque, de phosphore rouge pur, etc., est sans influence; celui d'une parcelle de phosphore ordinaire détermine la solidification.

La naphthaline, qui fond à  $+79^{\circ}$ , peut être maintenue liquide dans l'eau à  $+40^{\circ}$ , etc.

*Surfusion des métaux.* — Les métaux eux-mêmes sont capables de rester surfondus; M. Van Riemsdyk a pu l'observer sur l'or, dans les essais par voie de coupellation. Quand on retire la coupelle du moufle, en évitant d'imprimer à la masse liquide le moindre choc ou mouvement brusque, et que le refroidissement se fait d'une manière régulière et continue, le métal chauffé au-dessus de son point de fusion, et lumineux au moment où on l'a sorti du moufle, se refroidit sensiblement au-dessous de sa température de fusion, sans se solidifier; au-dessous du rouge il devient obscur et fait soudainement l'éclair; il se solidifie ensuite peu à peu, en perdant sa chaleur latente de fusion. Dans ce cas il y a bien surfusion, car lorsque le bouton d'or coupellé, toujours à l'état liquide, est refroidi au-dessous de son point de solidification, si on le touche légèrement avec l'extrémité d'un fil fin d'or pur, on voit instantanément l'éclair se produire, et le métal se solidifier suivant les lois ordinaires.

La présence du cuivre favorise la surfusion de l'or; le platine, le palladium, qui sont capables de s'allier aisément à l'or et à l'argent pour former des alliages homogènes, parfaitement liquides, n'empêchent en rien la surfusion ni l'éclair. Il n'en est pas de même des autres métaux du platiné, qui ne se

combinent ni à l'or, ni aux alliages d'or et d'argent, ou qui tout au moins ne s'y unissent qu'avec difficulté. Ceux-ci empêchent le métal de rester surfondu, et suppriment le phénomène de l'éclair; on se rend compte de cette action en admettant que des parcelles solides au sein du bain liquide, jouent le même rôle dans un liquide surfondu que dans une liqueur sursaturée (voy. page 73).

L'étain, qui fond à 228 degrés, peut être maintenu liquide jusqu'à 225°, 5, etc.

*Caractères des liquides surfondus.* — Ainsi, les limites entre lesquelles la surfusion est possible sont très étendues, et l'on peut, à l'aide de précautions spéciales, retarder presque indéfiniment le retour d'un corps fondu à l'état solide; mais le liquide surfondu présente un caractère tout particulier d'instabilité, qui fait que le changement d'état peut s'effectuer sous des influences multiples, tandis qu'on le retarde au contraire en éloignant toutes les causes étrangères, telles que vibrations, frottement, etc. Dans tous les cas, l'introduction au milieu de la masse surfondue d'un cristal de la substance considérée détruit immédiatement l'état actuel d'équilibre; la formation d'un nouvel arrangement moléculaire, stable dans les conditions de l'expérience, en résulte d'une façon nécessaire. On voit donc que si les diverses causes énumérées plus haut peuvent faire cesser l'état de surfusion d'un liquide, elles peuvent aussi ne pas agir, tandis que le contact d'un cristal de la substance considérée suffit pour provoquer le changement d'état d'une manière immédiate et certaine.

*Chaleur dégagée au moment de la solidification.* — Au moment de sa solidification rapide, le corps surfondu abandonne tout d'un coup sa chaleur latente et la température remonte brusquement au point de fusion. Cette chaleur dégagée est bien facile à mettre en évidence même sans thermomètre: ainsi lorsqu'on verse dans une capsule de porcelaine de l'azotate de potasse fondu, celui-ci reste souvent en surfusion, puis il se solidifie tout à coup, en abandonnant une quantité de chaleur telle que le vase peut être brisé par cet échauffement presque instantané; on peut encore, comme l'a fait M. Gernez, placer deux tubes d'essai, de diamètres différents, l'un dans l'autre; le tube intérieur contient de l'éther, et l'espace annulaire de l'acide phénique, qui reste en surfusion à la température ambiante. Au moment où par l'introduction d'un cristal on détermine la cristallisation de cet acide, la chaleur dégagée est suffisante pour vaporiser l'éther que l'on peut alors enflammer à l'orifice du tube.

C'est encore à ce brusque dégagement de chaleur latente de fusion que M. Van Riemsdyk attribue le phénomène de l'éclair; il serait dû au réchauffement subit du métal surfondu, au moment où le changement d'état s'effectue.

Quand le liquide a été considérablement refroidi au-dessous de son point de fusion, il ne se réchauffe pas toujours jusqu'à y revenir, au moment de la solidification brusque; mais il est facile de calculer la température à laquelle il se réchauffe quand on connaît celle à laquelle il avait été abaissé.

On peut donc conclure d'une manière générale, que pour chaque solide, il existe un certain intervalle de température ayant pour limite supérieure le point normal de fusion, pendant lequel le corps peut garder indifféremment la forme



de solide ou celle de liquide; mais dans ces conditions la première est seule stable, et l'état liquide ne peut être maintenu qu'à l'aide d'artifices tout particuliers.

**Influence de l'état moléculaire d'un corps sur sa température de fusion.** — La température de fusion d'un corps solide peut encore éprouver certaines perturbations, qui proviennent des opérations auxquelles le corps considéré a précédemment été soumis.

M. Gernez a constaté, par exemple, que le soufre insoluble chauffé jusqu'à son point d'ébullition et même jusqu'à  $121^{\circ}$ , se solidifie à  $114^{\circ},3$ , mais qu'il n'en est pas de même pour les autres variétés. Ainsi, le soufre octaédrique, chauffé jusqu'à  $121^{\circ}$ , se solidifie à  $117^{\circ},4$ ; porté à  $144^{\circ}$ , la solidification s'effectue à  $113^{\circ},4$ ; elle a lieu à  $112^{\circ},2$  si la température primitive a atteint  $170^{\circ}$ , et si l'on chauffe davantage, le point de solidification se relève rapidement jusqu'à  $114^{\circ},4$ , degré auquel se solidifie le soufre chauffé entre  $200^{\circ}$  et  $440^{\circ}$ . — Le soufre prismatique se solidifie aussi à des températures qui varient avec son état antérieur; s'il provient de soufre insoluble, il se comporte comme lui, mais après qu'on l'a soumis à plusieurs fusions et solidifications successives, si l'on a pris la précaution de ne dépasser que de très peu la température de fusion, le point de solidification peut s'élever de plus d'un degré. Si on l'a préparé avec du soufre octaédrique, la température de cristallisation dépend du degré auquel celui-ci a été chauffé précédemment; ainsi, par exemple, s'il provient de soufre octaédrique chauffé à  $170^{\circ}$  et qui se solidifierait à  $112^{\circ},2$ , puis qu'il ait été liquéfié vers  $120^{\circ}$ , on voit à chaque fusion nouvelle la température de solidification s'élever un peu, et après un nombre suffisant de fusions et de cristallisations successives, elle finit par atteindre  $117^{\circ},4$ .

Or, on sait que les diverses variétés de soufre diffèrent entre elles par les quantités de chaleur qu'elles renferment; ces expériences montrent donc combien sont tenaces les modifications qui résultent, pour un même corps, de la trempe ou des conditions de son refroidissement, puisqu'il faut toute une série de fusions et de cristallisations successives pour les faire disparaître, et pour rétablir un point de fusion unique et constant, caractérisant le corps considéré.

**Détermination de la température de fusion d'un corps.** — On regarde ordinairement comme identiques les deux températures de fusion et de solidification d'un même corps; or, il faut bien prendre garde, dans les déterminations de cette nature, aux causes d'erreur qui peuvent provenir des phénomènes de surfusion, des modifications moléculaires, etc., qui faussent la température de solidification. C'est, en effet, à la mesure de cette dernière que l'on s'attache le plus souvent.

Pour obtenir un nombre exact, on introduit, d'après les indications de M. Gernez, dans un tube de verre de 3 centimètres de diamètre, et fermé à l'une de ses extrémités, une quantité de solide qui, après fusion, formera une couche de 5 à 6 centimètres de hauteur. Dans l'axe du tube on place, en le soutenant à l'aide d'un bouchon, un thermomètre à petit réservoir, puis on dispose l'appareil dans un bain d'eau ou de paraffine. On chauffe jusqu'à fusion de la substance dans le tube, puis on amène la température du bain à être un peu au-

dessous du point de fusion présumé, de manière à surfondre le liquide, enfin on y introduit par un trou du bouchon une aiguille de verre portant une parcelle solide de la matière fondue. La solidification s'opère et, pendant qu'elle s'effectue, on tourne le thermomètre dans le liquide qui se solidifie, et l'on note la température maximum qu'il indique, maximum voisin du point vrai de solidification. Cela fait on recommence la mesure, en prenant pour température du bain ambiant le maximum indiqué par le thermomètre dans l'opération précédente; l'instrument indiquera cette fois une nouvelle température maximum plus rapprochée que la précédente du point vrai de solidification, et ainsi de suite. En général, au bout de deux ou trois opérations, la température du bain et le maximum thermométrique ne diffèrent plus entre eux que d'une fraction négligeable de degré, on prend alors la plus haute des valeurs trouvées, comme température de solidification.

Il faut, bien entendu, faire une correction due à ce fait, que le réservoir du thermomètre plonge seul dans la matière, tandis que la tige reste dans l'air; cette correction s'effectue de la manière que voici :

Supposons que le thermomètre soit plongé jusqu'en un point tel, que la division qui affleure corresponde à  $\theta$  degrés, et soit  $T$  la température observée. On peut regarder la température de la tige comme sensiblement la même que celle  $t$  de l'air ambiant. Soit  $x$  la température vraie; on l'obtiendrait en ajoutant à  $\theta$ , le nombre de degrés que représenterait la colonne de mercure actuellement à  $t$ , si on la chauffait à  $x$ ; or, le volume apparent du mercure devient alors :

$$\frac{T - \theta}{1 + \delta t} (1 + \delta x),$$

$\delta$  étant le coefficient de dilatation du mercure entre  $t$  et  $x$ ; d'où :

$$x = \theta + (T - \theta) \frac{1 + \delta x}{1 + \delta t}.$$

Or, on sait que le rapport  $\frac{1 + \delta x}{1 + \delta t}$  diffère très peu de l'unité, et comme  $x$  diffère peu de  $T$ , on peut écrire approximativement :

$$x = \theta + (T - \theta) \frac{1 + \delta T}{1 + \delta t};$$

d'où :

$$x = \theta + (T - \theta)[1 + \delta(T - t)] = T + (T - \theta)(T - t)\delta.$$

Cette correction comporte toujours une certaine incertitude, car  $t$  n'est pas constant,  $\delta$  est difficile à déterminer, et l'on se borne à prendre  $\delta = \frac{1}{6480}$  qui n'est qu'une valeur approchée; il en résulte que l'on doit plonger dans le liquide la plus grande partie possible de la tige, afin de donner au terme de correction, et par suite à l'erreur, une valeur minimum.

Lorsqu'il s'agit de déterminer la température de fusion d'un corps dont on n'a qu'une faible quantité, ou d'une matière qui conduit mal la chaleur, on peut

mettre à profit cette observation de M. Gérardin, que la présence d'un dissolvant dépourvu d'action chimique sur un corps ne modifie pas sa température de fusion; on pourra donc mettre celui-ci en suspension dans un liquide qui le dissout peu ou beaucoup, puis chauffer lentement; il est alors aisé de saisir la température à laquelle la fusion s'effectue; l'observation est surtout facile, même avec très peu de matière, quand le corps, opaque à l'état solide, devient transparent après sa liquéfaction.

## § 8. — PASSAGE DE L'ÉTAT LIQUIDE A L'ÉTAT SOLIDE. — SOLIDIFICATION D'UNE MATIÈRE DISSOUE.

**Cristallisation.** — Quand on abandonne à l'évaporation spontanée une dissolution saturée à froid, ou bien quand on soumet à un refroidissement lent une liqueur saturée à chaud, d'une certaine substance, on voit que, le plus ordinairement, la matière dissoute se dépose sous la forme de cristaux; ceux-ci apparaissent à la surface du liquide, ou sur les parois du vase, principalement sur les aspérités qu'elles peuvent présenter; à mesure que l'évaporation se continue ou que la température s'abaisse, le liquide perd une certaine quantité de chaleur, et le sel repasse à l'état solide en abandonnant sa chaleur latente de fusion. Il arrive que parfois la cristallisation s'accompagne d'un dégagement de lumière: tel est le cas que présente, d'après H. Rose, l'acide arsénieux dissous dans l'acide chlorhydrique; la formation de chaque cristal est accompagnée de l'émission d'un jet lumineux. M. Dumas a observé avec l'acide borique un phénomène du même genre.

Ainsi, à une température donnée, une dissolution saturée est dans un tel état, que, placée en contact avec un excès de la matière dissoute, elle ne peut en prendre ni en abandonner aucune portion, tant que sa température demeure invariable; mais si elle s'échauffe ou se refroidit, la quantité de matière non dissoute doit, elle aussi, éprouver des variations.

Or, de même qu'une matière fondue peut rester liquide bien au-dessous de son point normal de solidification, de même une solution saturée peut être notablement refroidie sans déposer aucune partie de la substance qu'elle retient dissoute; elle est alors dans un état d'équilibre instable, correspondant à la surfusion, et constitue ce que l'on appelle une *solution sursaturée*.

**De la sursaturation.** — Gay-Lussac remarqua le premier que, si l'on introduit dans un tube de verre effilé une solution bouillante de sulfate de soude, puis qu'on le ferme à la lampe, la dissolution ne dépose rien en revenant à la température ordinaire, même quand on l'agite fortement; mais la cristallisation a lieu subitement dès qu'on brise le bout du tube et que l'air s'y introduit. Sans expliquer le phénomène, il constate qu'il ne faut pas l'attribuer à la pression atmosphérique.

**Expériences de Læwel.** — Læwel, examinant la question de plus près, constata que, lorsque des solutions saturées et bouillantes de sulfate de soude refroidissent tranquillement dans de larges capsules, elles déposent des cristaux d'un hydrate à 10 équivalents d'eau; au contraire, refroidies, sous des

cloches, ou recouvertes de papier, elles restent sursaturées et ne déposent des cristaux que si la température devient inférieure à 10 degrés, ceux-ci ne contiennent plus alors que 7 équivalents d'eau. Lorsqu'on enlève le papier ou les cloches qui recouvrent les solutions sursaturées, le contact de l'air détermine presque immédiatement la formation de lamelles de  $\text{SO}^3\text{NaO}, 10\text{HO}$ . Ce savant avait constaté en outre, que le liquide refroidi dans des fioles non bouchées peut revenir, sans cristalliser, à la température ordinaire; mais, qu'une fois refroidies, ces fioles ne résistent que peu de temps à l'action de l'air libre qui y détermine la formation subite de cristaux de  $\text{SO}^3\text{NaO}, 10\text{HO}$ , tandis qu'enfermées sous des cloches elles peuvent demeurer sursaturées presque indéfiniment. Il en est de même lorsqu'on opère dans des tubes ouverts: s'ils sont larges, la cristallisation brusque du sel survient peu de temps après le refroidissement; si leur ouverture est étroite, la dissolution reste très longtemps sans cristalliser. Enfin, Lœwel avait vu que des baguettes de verre ou d'autres substances déterminent la cristallisation de la liqueur qu'elles touchent, et que, perdant cette propriété quand on les lave ou qu'on les chauffe, elles la reprennent par une simple exposition à l'air.

*Expériences de M. Gernez.* — L'explication de ces phénomènes singuliers a été donnée par les recherches de M. Viollette et surtout par les travaux de M. Gernez. En ne laissant arriver au contact des solutions sursaturées de sulfate de soude que de l'air purifié à l'aide de l'un des procédés mis en usage par M. Pasteur, par exemple en le tamisant sur du coton-poudre, ce physicien a constaté que cet air ne provoque jamais la cristallisation de la liqueur; il en est de même de celui qui a traversé très lentement une longue colonne d'eau distillée, ou un tube chauffé au rouge; on peut donc immédiatement conclure de ce fait, que la cristallisation est déterminée par la chute dans le liquide d'un corps solide, soluble dans l'eau et décomposable par la chaleur, que l'air entraîne avec lui.

Après avoir successivement examiné l'action de 220 substances différentes et solides, sur les solutions sursaturées de sulfate de soude, M. Gernez en trouva seulement 39 qui déterminaient la cristallisation; mais sur ces 39, 18 étaient insolubles et devinrent complètement inactives après des lavages prolongés; les 21 autres, purifiées par cristallisation en présence du chlorure de baryum, perdirent également leur action. Seul, un cristal de sulfate à 10 équivalents d'eau faisait toujours cesser la sursaturation, et cela d'une manière immédiate. La conclusion de ces expériences fut: 1° que le sulfate  $\text{SO}^3\text{NaO}, 10\text{HO}$  peut seul déterminer certainement la cristallisation d'une solution sursaturée de sulfate de soude à la température ordinaire; 2° que l'air contient ordinairement en suspension des parcelles de cette substance, ce qui lui permet d'agir sur ces liqueurs sursaturées. On comprend alors sans difficulté comment le gaz privé de cette matière, retenue sur le coton-poudre ou dans l'eau, devient inactif. D'autre part, l'hydrate à 10 équivalents d'eau étant décomposé par la chaleur, les cristaux que l'air renferme sont détruits lors du passage dans un tube rouge, et par suite il reste sans action.

Si l'on recouvre la solution sursaturée avec une cloche ou avec du papier,

comme le faisait Læwel, avec de l'huile ou de l'essence de térébenthine, comme le faisait Gay-Lussac, les parcelles de sulfate de soude qui flottent dans l'air ne peuvent pas arriver jusqu'au liquide, tandis qu'elles y tombent librement et le font cristalliser si ces obstacles n'existent pas.

Enfin, les baguettes actives ont recueilli dans l'air quelques cristaux de sulfate de soude que la chaleur ou l'eau leur enlèvent; elles sont alors sans action, mais elles peuvent agir de nouveau, quand un séjour plus ou moins prolongé dans l'atmosphère a permis à l'air de déposer à leur surface les germes cristallisés qui peuvent seuls déterminer le changement d'état.

M. Gernez a généralisé ces expériences: ses recherches, ainsi que celles de M. Lecoq de Boisbaudran, ont établi que toute solution peut, avec une facilité plus ou moins grande, devenir sursaturée. Cela n'a pas lieu cependant d'une manière illimitée, en ce sens que toute solution sursaturée cristallise par un abaissement suffisant de température, qui est d'autant moindre que la solution considérée est plus concentrée; au-dessus de cette température, la liqueur sursaturée est dans un état d'équilibre instable qui est toujours rompu par l'introduction d'un cristal de la matière dissoute ou d'un sel isomorphe; c'est donc, comme avec les liquides surfondus, la forme géométrique de la matière introduite qui, déterminant un nouvel arrangement des particules, détermine la rupture de l'équilibre et le changement d'état. Il faut cependant remarquer que les liqueurs sursaturées se divisent en deux groupes possédant des propriétés légèrement différentes et qui représentent deux degrés d'instabilité de l'équilibre. Les unes, comme les solutions d'alun, de sulfate et d'hyposulfite de soude, sont relativement stables, et resteront indéfiniment sans cristalliser, si on ne les touche pas avec un cristal de la matière dissoute ou d'une substance isomorphe; les autres, dont l'état d'équilibre est beaucoup plus instable, cristalliseront toujours dans ces conditions; mais elles pourront aussi le faire accidentellement, sous l'influence d'une agitation violente, du frottement de deux corps solides au sein de la liqueur, d'une vibration du vase, etc., telles sont, par exemple, les solutions de chlorure de calcium et de biacétate de potasse.

*Expériences de M. Lecoq de Boisbaudran.* — M. Lecoq de Boisbaudran a cru remarquer enfin, que lorsqu'on introduit dans une liqueur sursaturée d'alun, par exemple, un cristal présentant à la fois les faces de l'octaèdre régulier et celles du cube, ces faces ne se comportent pas de la même façon; il peut arriver que le dépôt de matière se fasse sur l'une d'elles et non pas sur l'autre, de telle sorte que l'on voit, par exemple, les faces triangulaires de l'octaèdre s'agrandir, pendant que celles du cube ne reçoivent aucun dépôt, et peuvent même se dissoudre en partie. Il en résulterait qu'une même solution pourrait être, à une même température, à la fois sursaturée et non saturée de la matière qui est dissoute: telle solution d'alun de chrome, par exemple, capable de déposer de l'alun sur les faces d'un cristal octaédrique, en serait sursaturée, tandis que, capable également de dissoudre en partie les faces d'un cristal cubique du même alun, elle n'en serait pas saturée. Ces intéressantes études sont encore incomplètes, et la question ne sera définitivement élucidée qu'à la suite de recherches nouvelles.

*Préparations et propriétés des liqueurs sursaturées.* — Certaines matières donnent facilement des dissolutions sursaturées, tels sont le sulfate, l'hyposulfite, le tartrate neutre de soude, l'acétate de plomb, les aluns, le bichlorure de mercure, l'acide acétique, l'azotate de plomb, etc.; d'autres, au contraire, sont excessivement difficiles à amener à cet état; par exemple, l'azotate de baryte, les chlorures de baryum, de potassium, etc. Dans tous les cas, pour obtenir une solution sursaturée, on doit prendre les précautions suivantes: La substance à dissoudre est introduite avec de l'eau, en proportions convenables, dans un tube ou dans un ballon; on chauffe de manière à effectuer la dissolution, puis on fait bouillir le liquide, jusqu'à ce que les parois du vase soient entièrement mouillées par la vapeur d'eau condensée, de telle façon que les dernières traces de solide adhérant à ces parois soient dissoutes. On abandonne alors le vase au refroidissement, en recouvrant le col d'un cornet de papier ou d'un fragment de papier mouillé, qui arrêtera au passage les substances solides entraînées par l'air. Si les solutions sont très concentrées, une fois refroidies, elles se prennent en masse au contact d'un cristal; si elles ne sont que faiblement sursaturées, le sel se dépose en cristaux très nets et très faciles à observer.

Quand la matière dissoute est peu soluble, il peut arriver que, malgré la présence d'un cristal, la liqueur reste très longtemps sursaturée. Voici alors ce qui se passe: le cristal introduit ramène à l'état de saturation simple la couche liquide qui l'environne, mais celle-ci, ne perdant qu'une quantité excessivement faible de la substance dissoute, change à peine de densité, et par suite, le mélange de la liqueur saturée avec les portions sursaturées ne se fait qu'avec une lenteur extrême; comme chaque partie de la liqueur sursaturée doit, pour perdre la substance qu'elle retient en excès, arriver au contact d'un cristal, la durée de la désursaturation peut être extrêmement longue, mais elle est notablement abrégée si on agite le liquide pendant quelque temps avec un excès des cristaux qu'elle peut déposer. Ce phénomène a été observé par M. Marignac sur les dissolutions aqueuses de sulfate de chaux, par M. Ditté avec des solutions de sous-sulfate de mercure dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique.

La propriété que présente une liqueur sursaturée de ne donner de cristaux que sous l'influence de germes cristallisés isomorphes, permet, dans certains cas, de séparer l'un de l'autre des sels mélangés. Si l'on prend, par exemple, une dissolution contenant 2 parties de salpêtre et 3 de sulfate de soude, pour 5 d'eau, en plongeant dans la liqueur refroidie un cristal de nitre, il se forme sur lui un dépôt de ce sel pur; un cristal de sulfate de soude ne retiendrait qu'une couche de sulfate, sans aucun mélange d'azotate de potasse.

M. Gernez a pu obtenir aussi à volonté certains cristaux hémiedres, au moyen de solutions sursaturées. Dans les solutions inactives des corps qui présentent l'hémiedrie non superposable, la formation d'un cristal droit ne provoque pas nécessairement la production d'un cristal gauche, mais la présence de l'un de ces deux cristaux détermine la direction suivant laquelle s'orienteront, en prenant l'état solide, les particules du corps dissous. C'est ainsi que l'on peut faire cristalliser tout entière une solution de chlorate de soude ou de formiate de strontiane, en n'obtenant que des cristaux d'une seule espèce, droits ou gauches, et cela en introduisant dans la liqueur sursaturée inactive sur la lumière polari-

sée, un cristal droit ou un cristal gauche. De plus, si l'on dissout des cristaux droits de manière à en faire une liqueur sursaturée, puis qu'on y introduise un cristal gauche, tout le sel se déposera en cristaux gauches, et inversement; on pourra donc toujours obtenir l'une ou l'autre des deux formes non superposables, et cela à volonté, à l'aide d'un cristal convenablement choisi qui servira à rompre l'équilibre dans la liqueur sursaturée.

Au moment de la solidification brusque d'une liqueur sursaturée, le corps dissous abandonne sa chaleur latente de fusion, et, tout comme lorsqu'il s'agit de la solidification d'un liquide surfondu, la température de la masse s'élève peu ou beaucoup, suivant la nature du sel employé et le degré de sursaturation de la liqueur. Ces deux phénomènes, surfusion et sursaturation, sont donc de tous points analogues.

**Congélation des solutions salines.** — Lorsqu'on refroidit une solution saline saturée ou non, on observe qu'à une température déterminée, la solidification s'effectue; en général il se sépare d'abord de la glace pure, retenant quelques traces de matières salines interposées dans sa masse, mais jamais de sel combiné en proportions définies. Les matières colorantes elles-mêmes se séparent ainsi: si, par exemple, on refroidit dans un vase cylindrique une solution étendue de sel marin colorée avec de la teinture bleue de tournesol, on voit la teinte bleue diminuer à la périphérie, augmenter dans l'axe de la masse, et bientôt on trouve une enveloppe presque incolore de glace renfermant une solution fortement colorée et saturée de sel marin; cette propriété est mise à profit dans certaines contrées septentrionales pour concentrer l'eau de mer de laquelle on extrait le chlorure de sodium.

**Sels anhydres.** — Les solutions salines, quelles qu'elles soient, ont toutes un point fixe de solidification qui dépend d'ailleurs de la nature du sel dissous et du degré de concentration de la liqueur considérée. Dans beaucoup de cas, l'abaissement du point de congélation au-dessous de zéro est proportionnel à la quantité de sel anhydre dissous. Ainsi Rüchardt a trouvé que, pour les corps compris dans le tableau ci-dessous, chaque partie de sel anhydre qui se dissout dans 100 d'eau, abaisse le point de congélation de la liqueur d'une fraction de degré indiquée par le nombre qui dans le tableau correspond au sel considéré:

	Degrés.
Chlorhydrate d'ammoniaque.....	0,653
Chlorure de sodium.....	0,600
— de potassium.....	0,443
Azotate d'ammoniaque.....	0,381
— de soude.....	0,370
— de chaux.....	0,227
— de potasse.....	0,267
Carbonate de potasse.....	0,317

— Despretz, parmi de nombreux résultats, a donné les suivants :

	Sel dissous dans 100 parties,	Abaissement de la température de congélation.
		Degrés.
NaCl. ....	6,17	— 0,36
	12,34	— 0,71
	24,69	— 1,41
	37,04	— 2,12
	74,08	— 4,34
	148,15	— 9,20
CaCl. ....	6,17	— 0,22
	12,34	— 0,53
	24,69	— 1,03
	37,04	— 1,61
	74,07	— 3,56
	148,50	— 8,91
CO <sup>2</sup> , NaO. ....	6,17	— 0,24
	12,34	— 0,47
	24,69	— 0,95

— Enfin, Guldberg a cru pouvoir représenter la température de congélation d'une solution saline par la formule :

$$t = -105 \alpha \frac{y}{x},$$

$\alpha$  étant défini par la relation :

$$\frac{p}{p_0} = 1 - \alpha \frac{y}{x},$$

en appelant  $p$  la pression,  $t$  la température,  $y$  la quantité de sel dissous dans la quantité  $x$  d'eau, et  $p_0$  la tension maximum de la vapeur d'eau pure dans les conditions de l'expérience.

*Sels hydratés.* — Lorsqu'au lieu d'un sel anhydre, c'est un sel hydraté qui se dissout dans l'eau, Rudorff admet que l'abaissement du point de congélation au-dessous de zéro est proportionnel au poids d'un certain hydrate salin, dissous dans un poids d'eau constant. Il part de là pour découvrir la composition de cet hydrate : soient en effet, pour une première dissolution,  $p$  le poids de sel anhydre dissous dans 100 grammes d'eau ;  $x$  le poids d'eau combinée avec le sel pour en faire un hydrate ;  $t$  le point de congélation de la liqueur ; soient pour une seconde dissolution différemment concentrée du même sel,  $p_1$ ,  $x_1$ ,  $t_1$ , les quantités correspondantes à  $p$ ,  $x$ ,  $t$ . Puisque l'abaissement du point de congélation au-dessous de zéro est proportionnel au poids d'hydrate dissous dans un poids d'eau constant, on a :

$$\frac{(p+x)100}{100-x} \times \frac{100-x_1}{(p_1+x_1)100} = \frac{t}{t_1},$$

et comme la composition de l'hydrate est supposée la même, dans les deux solutions considérées :

$$\frac{p}{x} = \frac{p_1}{x_1}.$$



Ces deux équations permettent de calculer le rapport  $\frac{p}{x}$  de la matière anhydre à l'eau combinée, c'est-à-dire la composition de l'hydrate.

**Congélation des solutions alcooliques.** — L'eau et l'alcool se dissolvent en toutes proportions, et la température de congélation de leurs mélanges varie avec la quantité d'alcool qu'ils renferment. M. Raoult a trouvé les résultats ci-dessous :

Poids d'alcool mêlé à 100 gr. d'eau.	Température de congélation.	Abaissement par gramme d'alcool ajouté à 100 d'eau.
—	Degrés.	Degrés.
0,00	0,00	»
2,47	— 0,95	0,377
5,04	— 1,95	»
7,29	— 2,80	»
10,54	— 4,00	»
15,19	— 5,80	0,430
19,56	— 7,80	0,470
24,70	— 10,60	0,528
29,15	— 12,80	»
40,68	— 18,90	»
51,02	— 24,30	»
59,66	— 28,20	0,430
70,15	— 32,40	0,400

Il résulte de là que pour les liqueurs renfermant moins de 10 pour 100 d'alcool, l'abaissement au-dessous de zéro du point de congélation est proportionnel au poids d'alcool dissous dans un poids constant d'eau; la liqueur se comporte donc comme une dissolution de sel anhydre, ce qui tendrait à faire penser que l'alcool est simplement dissous dans l'eau, sans qu'il y ait combinaison entre les deux liquides.

Quand la proportion d'alcool est comprise entre 24 et 51 centièmes, le retard de congélation apporté par l'addition de 1 gramme de ce liquide est constant, mais l'abaissement total du point de solidification au-dessous de zéro n'est plus proportionnel au poids total de l'alcool; la ligne qui représente la variation du point de congélation dans cet intervalle est encore une droite, mais elle ne passe plus par l'origine des coordonnées, ce qui indique que dans ces liqueurs l'abaissement du point de congélation au-dessous de zéro est proportionnel au poids d'un certain hydrate d'alcool dissous dans un poids d'eau constant. M. Raoult calcule la composition de cet hydrate, comme Rudorff celle des hydrates salins; en gardant les mêmes notations, et représentant par  $p$  le poids d'alcool dissous dans 100 grammes d'eau, on obtient les mêmes équations qui conduisent à la détermination du rapport  $\frac{p}{x}$ , c'est-à-dire à la composition de l'hydrate.

En prenant  $p = 24,70$ ;  $t = -10^{\circ},6$ ;  $p_1 = 51,02$ ;  $t_1 = -24^{\circ},3$ , on en tire :

$$\frac{p}{x} = 2,55 = \frac{46}{18} = \frac{C^4H^6O^2}{2HO}.$$

Quand la proportion d'alcool est comprise entre 25 et 51 centièmes pour 100 d'eau, il serait donc transformé en l'hydrate  $C^4H^6O^2, 2HO$

Dans ces liqueurs alcooliques, la partie qui se congèle est de l'eau pure, de sorte que ce qui reste liquide s'enrichit de plus en plus en alcool. Il en résulte que le point de congélation s'abaisse à mesure que la solidification fait des progrès.

La différence entre le point de congélation d'un vin, et celui d'un mélange d'alcool et d'eau de même titre, est d'environ  $0^{\circ},1$  par degré centésimal d'alcool. La partie non congelée est plus alcoolique que le liquide fermenté primitif.

**Congélation des solutions gazeuses.** — Les gaz, tout comme les solides, abaissent la température de congélation des liquides qui les dissolvent. Schultz cite l'expérience suivante comme propre à bien mettre le fait en évidence :

On prend un ballon plein d'eau bouillie, on le refroidit à zéro en le plongeant dans la glace fondante, et pendant que l'on dirige sur celle-ci un courant d'air humide, on introduit un morceau de glace bien pure dans le ballon ; la glace fond autour du ballon, tandis que l'eau continue à geler dans son intérieur. Il admet que l'effet produit est proportionnel à la masse du gaz dissous, par conséquent à la pression du gaz extérieur.

**Changement de volume qui accompagne la solidification d'un corps dissous.** — Lorsqu'un sel dissous cristallise, on observe une variation de volume, tout comme lorsqu'un corps fondu se solidifie, si bien que l'analogie est complète entre les deux ordres de phénomènes. Quelquefois il est difficile de constater l'augmentation de volume du sel, parce que la variation de celui de la liqueur s'effectue en sens inverse, mais on peut y arriver cependant en employant quelques précautions. Le procédé Brard, qui sert à reconnaître les pierres gélives, est précisément fondé sur l'augmentation de volume que le sulfate de soude éprouve, lorsqu'il se sépare d'une de ses dissolutions.

## BIBLIOGRAPHIE

- ARTUR. — Sur les retards de l'ébullition et de la congélation des liquides. *Comptes rendus*, LVII, 92.
- BARTHELEMY. — Observations sur la congélation de l'eau, pure ou saturée de gaz, et sur la rupture des vases qui la renferment. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XXIII, 89.
- BOUIS. — Observations sur la fusion et la solidification. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XLIV, 152.
- BOUSSINGAULT. — Note sur la congélation de l'eau. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XXVI, 544.
- BRAME. — Sur la forme utriculaire et la cristallisation du phosphore. *Comptes rendus*, XXXV, 728.
- CHANCEL et MARTINS. — Phénomènes physiques qui accompagnent la rupture par la congélation de l'eau, des projectiles creux de divers calibres. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XXVI, 548.
- CIMENTO (ACCADEMIA DEL). — Sur la congélation de l'eau. *Saggi di naturali esperienze fatte nell' accademia del Cimento*, terza edizione fiorentina, p. 84.
- COPPET (DE). — Théorie de la surfusion et de la sursaturation, d'après les principes de la théorie mécanique de la chaleur. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], VI, 275.
- Recherches sur la température de congélation des dissolutions salines. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XXIII, 366 ; XXV, 502 ; XXVI, 98.
- Note sur la sursaturation. *Comptes rendus*, LXXVI, 434.
- Note sur la sursaturation des dissolutions d'acétate de zinc et de chaux. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XXVI, 539.
- Note sur la sursaturation du chlorure de sodium. *Comptes rendus*, LXXIV, 328.

- DESAINS. — Recherches sur la solidification d'un liquide refroidi au-dessous de son point de fusion. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], LXIV, 419; C. R., LIV, 371.
- DESPREZ. — Observations concernant les variations du point de congélation des solutions aqueuses. *Comptes rendus*, V, 19.
- DUBRENFAUT. — Sur la sursaturation, la surfusion et la dissolution. *Comptes rendus*, LXVIII, 916 et 1218.
- DUFOR. — Recherches sur la solidification et l'ébullition. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], LXVIII, 370; *Bibliothèque universelle de Genève*, t. X et XI, 1861.
- GAT-LOUSAC. — Mémoire sur la dissolubilité des sels dans l'eau. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], II, 296.
- GÉRARDIN. — Détermination de la température de fusion des corps mauvais conducteurs de la chaleur. *Comptes rendus*, LIV, 1082.
- GERNEZ. — Sur la cristallisation des solutions salines sursaturées, et sur la présence normale du sulfate de soude dans l'air. *Comptes rendus*, LX, 833 et 1027.
- Sur les causes d'erreur que présente l'étude des solutions salines sursaturées. *Comptes rendus*, LXI, 71, 289 et 847.
- Les solutions salines sursaturées. *Revue des cours scientifiques*, 4<sup>e</sup> année, n° 14, 2 mars 1867.
- Sur la cristallisation des substances hémédriques. *Comptes rendus*, LXVI, 853.
- Séparation des tartrates droits et gauches par les solutions sursaturées. *Comptes rendus*, XIII, 843.
- Détermination de la température de solidification des liquides, et du soufre en particulier. *Comptes rendus*, LXXXII, 1151.
- Action des lames minces liquides sur les solutions sursaturées. *Comptes rendus*, LXXV, 1705.
- Notes sur la sursaturation. *Comptes rendus*, LXXIX, 912 et 1332; LXXXVI, 566.
- GOSKYNSKI. — Théorie de la solidification d'une solution concentrée de sulfate de soude au contact direct de l'air. *Comptes rendus*, XXXII, 717.
- GRIMAUD. — Sur les points de solidification des mélanges d'eau et d'acide acétique. *Comptes rendus*, LXXVI, 486.
- GULDBERG. — Sur la congélation des solutions salines. *Comptes rendus*, CXX, 1349.
- JEANNEL. — Recherches sur les solutions salines sursaturées. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], VI, 166; *Comptes rendus*, LXII, 37; LXI, 412.
- Moyen d'utiliser les phénomènes de sursaturation pour purifier certains sels. *Comptes rendus*, LXIII, 606.
- LECOQ DE BOISBAUDRAN. — Mémoire sur la sursaturation. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], IX, 183; XVIII, 246.
- Expériences sur la sursaturation. *Comptes rendus*, LXXIX, 802, 1074, 1491; LXIV, 1249; LXV, 111; LXVI, 497; LXIII, 95.
- Théorie de la dissolution et de la cristallisation. *Comptes rendus*, LVXX, 450.
- Théorie de la sursaturation et de la surfusion. *Comptes rendus*, LXVIII, 1329.
- LEFFEVRE. — Note sur la sursaturation du chlorure de calcium. *Comptes rendus*, LXX, 684.
- LOEWEL. — Observations sur la sursaturation des dissolutions salines. *Comptes rendus*, XXXII, 907; XXXIV 642; XXXV, 219; XL, 481, 1169.
- Mémoires sur la sursaturation des solutions salines. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], XXXII, 334; XXXIII, 334; XXXVII, 157; XLIII, 105; XLIV, 313; XLIX, 32.
- MARGUERITE. — Sur la sursaturation des solutions alcooliques de sucre. *Comptes rendus*, LXVIII, 1110 et 1329.
- MARIGNAC. — Sur la solubilité du sulfate de chaux, et l'état de sursaturation de ses dissolutions. *Archives des sciences de la Bibliothèque universelle de Genève*, octobre 1873.
- RAOULT. — Sur le point de congélation des liqueurs alcooliques. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], XX, 217.
- ROSSETTI. — Sur le maximum de densité et la température de congélation des solutions aqueuses d'alcool. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XXIII, 76.
- RUDORFF. — Note sur la congélation des solutions salines. *Monatsberichte der Akad. der Wissenschaften zu Berlin*, 1860, p. 427; *Pogg. Ann.*, CXIV et CXVI.
- SCHULTZ. — Sur la solidification de l'eau contenant des gaz en dissolution. *Pogg. Ann.*, CXXXVII, 252; *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XVIII, 443.
- SORBY. — Note sur la congélation de l'eau dans les tubes capillaires. *Philosophical Magazine*, [4], XVIII, 105.
- TERRELL. — Observations sur les liqueurs salines sursaturées. *Comptes rendus*, LI, 504.
- VAN DER MENSBRUGGE. — Action des lames minces liquides sur les solutions salines sursaturées. *Comptes rendus*, LXXVI, 45 et 874.
- VAN DER MENSBRUGGE et TOLINSON. — Action des lames minces liquides sur les solutions sursaturées. *Philosophical Magazine*, LXIV, 288.

- VAX RIENSDYK. — Le phénomène de l'éclair dans les essais d'or, et l'influence exercée sur ce phénomène par les métaux du groupe du platine. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], XX, 66.
- VIOLLETTE. — Sur la cristallisation des solutions sursaturées. *Comptes rendus*, LX, 831, 973 et 975.
- Sur la cause de la cristallisation des solutions salines sursaturées. *Comptes rendus*, LXXVI, 171 et 713.
- WIMMEL. — Sur le point de fusion des graisses, et sur leur mode de solidification. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XIV, 479.

## 9. — PASSAGE DE L'ÉTAT LIQUIDE A L'ÉTAT GAZEUX. — ÉVAPORATION.

**Passage de l'état liquide à l'état gazeux.** — Ce passage, ainsi que le changement inverse, présente un caractère particulier, en ce sens que l'existence simultanée d'un même corps sous les deux états, à une température donnée, s'observe facilement entre des limites très écartées, et peut-être même dans une étendue indéfinie de températures; en outre, l'influence prépondérante de la pression devient évidente, même dans les observations les plus simples.

On sait qu'un liquide abandonné à lui-même dans un vase découvert, disparaît entièrement au bout d'un temps plus ou moins long; cependant, certains corps, tels que les huiles grasses, exigent pour cela faire un temps tellement considérable, qu'on n'observe jamais leur disparition complète. A mesure que ces liquides s'échappent du vase qui les renferment, on peut constater leur présence dans l'atmosphère environnante, surtout quand elle est limitée, soit en y introduisant un corps froid sur lequel ils se déposent, soit grâce à l'odeur qu'ils répandent, soit enfin à l'aide de réactions convenablement choisies. Les liquides tendent donc à se répandre dans l'atmosphère, à exister alors sous un état particulier que toutes les analogies conduisent à regarder comme l'état gazeux; on exprime le fait, en disant qu'ils se réduisent en *vapeurs*.

Les vapeurs qui possèdent la transparence, la légèreté relative, la mobilité des gaz, ont, comme eux aussi, la propriété d'exercer une certaine pression sur les parois des vases qui les renferment. Ce fait fut longtemps méconnu, et c'est seulement dans les écrits météorologiques de Deluc et de Saussure, et aussi dans les mémoires de chimie de Lavoisier, que l'on trouve émises, pour la première fois, des idées justes sur la formation des vapeurs; encore ne sont-elles pas exprimées d'une façon très explicite. C'est à Dalton que nous devons les premières expériences simples et concluantes relatives à la production des vapeurs.

**Expériences de Dalton.** — 1° Ce physicien prenait deux tubes barométriques placés sur la même cuve à mercure, et introduisait dans l'un d'eux une petite quantité d'un liquide déterminé. Il constatait alors que le niveau baissait dans ce baromètre, d'une quantité qui, sauf le cas des huiles grasses, était plus grande que l'abaissement dû au poids de la petite couche liquide placée au-dessus de la surface du métal, et il en conclut que l'abaissement de la colonne provenait de ce que le mercure supporte une certaine pression, due à la matière répandue dans le tube au-dessus de la couche liquide. Il est aisé de constater, du reste, que si l'on soulève le baromètre de manière à augmenter la capacité de la chambre barométrique, l'épaisseur du liquide diminue, une partie se transfor-

mant en vapeurs; au contraire, le liquide augmente peu à peu si l'on enfonce le tube, et l'on peut l'abaisser suffisamment pour faire disparaître tout à fait la chambre barométrique, et amener le liquide à toucher la partie supérieure du tube. Cela prouve nettement que la cause de l'abaissement du niveau dans le baromètre humide, est bien la transformation du liquide en une matière capable d'exercer une pression sur les parois du vase qui la contient, et que l'on appelle *vapeur*; nous verrons plus loin s'il y a lieu de la distinguer des gaz.

Si, dans les expériences précédentes, on fait en sorte qu'il ne reste pas de liquide en excès au-dessus du mercure, la vapeur répandue dans la chambre barométrique se comporte comme un gaz; c'est-à-dire que, comparée à l'un de ces corps, elle présente, dans les rapports qui existent entre son volume et sa pression, des différences du même ordre que celles que présenterait un second gaz; par exemple, l'air et la vapeur suivront à peu de chose près la loi de Mariotte, si l'on procède par voie d'augmentation de la chambre barométrique. Si l'on réduit son volume, l'écart peut devenir sensible, mais les faits ne s'éloignent pas énormément des résultats indiqués par cette loi, jusqu'au moment où l'on voit apparaître à la surface du mercure quelques gouttes de liquide. Dès lors le phénomène change complètement de face.

Cette expérience établit tout d'abord qu'un liquide ne peut rester à l'état de vapeur à une température donnée, qu'autant que le volume sous lequel se trouve comprise une masse donnée de cette vapeur est supérieur à une certaine limite. Il existe donc, à une température donnée, une limite à la pression que la vapeur peut supporter sans abandonner l'état gazeux, ou, si l'on veut, à la pression égale et opposée que la vapeur exerce sur les parois qui la compriment, et que l'on appelle *tension de la vapeur*.

2° Plaçons autour de deux tubes barométriques contenant le premier de l'air, le second une vapeur, un manchon rempli d'eau pouvant être chauffée par l'intermédiaire du mercure de la cuvette, ce qui permettra de faire varier de quantité égales la température des deux chambres barométriques. Si le tube à vapeur ne contient pas de liquide en excès, et si les deux tubes barométriques étant égaux, on fait en sorte que dans chacun d'eux la colonne de mercure s'élève à la même hauteur, c'est-à-dire que la vapeur et l'air occupent des volumes égaux au commencement de l'expérience, on verra, en chauffant progressivement l'eau du manchon, que le niveau du mercure se déplace à peu près de la même façon dans les deux tubes; la vapeur et l'air se dilatent donc suivant une loi analogue, et avec des coefficients de dilatation peu différents. Si, au lieu d'échauffer l'eau du manchon, on procède par refroidissement, les choses se passent d'abord à peu près de même; mais, au bout d'un certain temps, on voit apparaître des gouttelettes liquides sur les parois du verre et sur le mercure du baromètre à vapeur, et, à partir de ce moment, la manière d'être de la vapeur changera complètement. Nous voyons donc qu'une pression et un volume déterminés ne peuvent pas appartenir à une masse donnée de vapeur au-dessous d'une certaine température. En d'autres termes, à toute température, il est impossible de donner à une masse déterminée de vapeur une pression quelconque; il existe pour cette dernière une valeur limite telle, que lorsqu'on cherche à

l'augmenter, une partie de la vapeur repasse à l'état liquide, sans que la pression varie; il y a donc pour la vapeur que peut émettre un liquide à une température donnée, une *tension maximum* que cette vapeur ne peut pas l'épasser.

**Tension maximum des vapeurs.** — On dit qu'une vapeur sature une enceinte, quand elle y possède sa tension maximum dans les conditions de l'expérience, c'est-à-dire lorsqu'elle se trouve en contact avec un excès de son liquide générateur: dans ce cas, si l'on augmente l'espace offert à la vapeur, une nouvelle quantité du liquide se vaporise; si on le diminue, une partie de la vapeur se liquéfie, mais la température demeurant invariable, la tension maximum ne change pas; l'expérience apprend, du reste, qu'elle est variable avec la température, et qu'elle croît rapidement avec elle. La loi de ses variations peut, d'après les recherches de Regnault, effectuées sur trente liquides environ, être représentée par la formule :

$$\text{Log } f = a + b\alpha^t + c\beta^t,$$

$f$  étant la tension maximum à la température  $t$ ;  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , des constantes d'expérience.  $\alpha$  et  $\beta$  sont en général des fractions plus petites que l'unité;  $a$  peut avoir une valeur quelconque,  $b$  est toujours négatif, et  $c$ , qui est tantôt positif, tantôt négatif, est toujours très petit par rapport à  $b$ , de sorte que le terme  $c\beta^t$  n'est habituellement qu'un correctif de la formule plus simple :

$$\text{Log } f = a + b\alpha^t.$$

Si l'on applique ces formules aux températures extrêmes, on trouve que pour  $t = \infty$ , limite  $\text{log } f = a$ ; c'est-à-dire qu'un accroissement indéfini de température n'élève pas la tension maximum au delà d'une certaine limite. Si l'on fait  $t = -\infty$ , on trouve  $f = 0$ , ce qui indique que la tension maximum n'étant nulle que pour  $f = -\infty$ , le liquide émettra de la vapeur, quelque basse que soit la température à laquelle on opère.

Ces conclusions, obtenues en appliquant la formule aux valeurs extrêmes de  $t$ , n'ont évidemment pas de rigueur, mais elles permettent de prévoir les effets d'une élévation ou d'un abaissement considérables de température, effets auxquels il est difficile d'appliquer des procédés exacts de mesure.

Si l'on observe d'abord ce qui a lieu lors d'un refroidissement considérable, on reconnaît que, dans certains cas, les corps paraissent devenir incapables d'émettre des vapeurs. Ainsi Bellani a constaté que, si l'on place sous le récipient d'une machine pneumatique deux vases contenant, l'un de l'acide sulfurique monohydraté, l'autre une dissolution de chlorure de baryum, celui-ci, après plusieurs jours à la température de 10 degrés, ne présente aucune trace de précipité; toute formation de vapeur semble donc cesser pour l'acide sulfurique à la température ordinaire. Faraday, fermant avec une feuille d'or un verre contenant du mercure, trouvait à la température de l'atmosphère la feuille d'or blanchie au bout de quelques jours par la vapeur mercurielle, tandis qu'en

opérant au-dessous de zéro, la feuille ne présentait aucune trace d'altération. Ces expériences ne prouvent rien, si ce n'est que l'on emploie des réactifs d'une sensibilité insuffisante pour constater la formation des vapeurs. La vapeur d'eau, qui se transporte constamment du chlorure de baryum à l'acide sulfurique, vient compliquer l'expérience de Bellani, et peut-être modifier complètement ce qui se passerait dans d'autres circonstances; quant à l'expérience de Faraday, nous verrons (p. 309) que M. Merget a fait connaître des réactifs qui permettent de reconnaître la présence des vapeurs mercurielles là où la feuille d'or est absolument impuissante à les déceler. Tout ce que l'on est en droit d'admettre, c'est qu'au-dessous d'une certaine température, la quantité de vapeur émise par un corps devient excessivement faible, et qu'il est, par conséquent, de plus en plus difficile de constater son existence.

**Variations de la loi des tensions maximum aux changements d'état.** — Il est important de remarquer le fait suivant : Dans l'étude de la tension maximum des vapeurs émises par un liquide donné aux basses températures, les physiiciens n'avaient observé aucun changement brusque dans la loi suivant laquelle cette tension varie, aucun phénomène de discontinuité au moment où le corps qui émet la vapeur passe de l'état liquide à l'état solide par l'effet du refroidissement, ou bien quand le changement inverse s'effectue. Gay-Lussac avait d'abord constaté le fait sur de la glace qui se convertissait en eau, dans le cours des expériences; et Regnault a reconnu la généralité de cette observation.

*Recherches de M. de Mondésir.* — Depuis, M. Paul de Mondésir a imaginé un moyen de comparer entre elles deux vapeurs quelconques, qui le conduit à des conclusions différentes. Sa méthode consiste à prendre dans la table des tensions d'une des vapeurs, des températures également espacées, de 10 en 10 degrés par exemple, et les pressions qui sont en regard. Dans la table des tensions de la vapeur que l'on veut comparer à la première, on cherche, ou on calcule par interpolation les séries de températures qui correspondent aux mêmes tensions; on obtient ainsi pour une seule série de pressions, deux séries de températures qui, appliquées aux corps considérés, produisent ces tensions. Cela fait, on prend les différences successives de ces températures, on les met en regard de la différence constante choisie pour le premier corps et l'on prend le quotient; on peut ainsi comparer à une vapeur choisie comme terme de rapport, non seulement une autre, mais toutes les vapeurs. Les quotients obtenus constituent pour les vapeurs un genre de nombres proportionnels, que M. de Mondésir appelle *paramètres*, et qui sont ainsi les nombres de degrés qui, à partir d'une même tension, produisent pour les vapeurs considérées les mêmes accroissements de pression. Quand les différences successives ne sont pas constantes, on adopte pour le paramètre une valeur moyenne, ou mieux la valeur qu'il présente au point ordinaire d'ébullition.

Si les différences sont constantes, les courbes figuratives des tensions maximum des deux vapeurs auront la même formule avec les paramètres comme facteurs de l'exposant  $t$ , et pour identifier les deux courbes il suffira de construire chacune d'elles avec une échelle thermométrique inversement proportion

nelle au paramètre. Si les différences sont variables, et qu'on fasse la même opération avec la valeur constante choisie pour le paramètre, les courbes ne seront plus identifiées, mais seulement plus ou moins rapprochées, transformation intéressante qui fait apprécier à la vue l'importance du rôle des paramètres. Ainsi, si l'on prend les 28 courbes de tensions étudiées par Regnault, qu'on les place de manière à les faire passer toutes par un point d'égale tension, on aura un faisceau qui s'épanouira rapidement à partir du point commun. La courbe de l'acide carbonique fera l'un des bords du faisceau, celle du soufre l'autre bord, et toutes les autres tomberont entre celles-ci. Si l'on suit le faisceau, on verra que la courbe de l'acide carbonique ayant parcouru 60 degrés, celle du soufre, pour arriver au même niveau dans le sens des ordonnées, c'est-à-dire à la même pression, en aura parcouru 225. La largeur du faisceau dans le sens de l'axe des températures, est la différence de parcours sur les deux bords, c'est-à-dire 160 degrés.

Si l'on applique à toutes les courbes la transformation par leurs paramètres rapportés à un même corps, la largeur du faisceau se réduira de 160 à 8 degrés. Les paramètres, c'est-à-dire de simples changements de l'unité de température, représentent donc ici 95 pour 100 sur l'ensemble des différences des vapeurs. Du reste, non seulement la transformation par paramètres resserre le faisceau général, mais elle produit encore un tout autre résultat. Sous son influence, les courbes dispersées dans toutes les parties du faisceau primitif viennent par 2, 3, 4, 5, etc., former une même ligne un peu élargie, et ces groupements, dont il n'existait pas trace auparavant, permettent de mieux préciser les similitudes et les différences des vapeurs.

Il est bon de remarquer que la réduction ayant été faite avec les valeurs des paramètres prises au point commun, les courbes sont toutes en ce point tangentes les unes aux autres et se confondent sur une très notable longueur; il faut donc aller assez loin pour trouver des écarts qui permettent de reconnaître les allures des différentes courbes. Cette méthode de comparaison fait ressortir les différences, non seulement entre les courbes du faisceau général, mais encore entre celles qui constituent chaque faisceau partiel, avec une énergie que ne possèdent nullement les tracés ordinaires des courbes ou leurs calculs.

M. de Mondésir a recherché, en appliquant sa méthode, si l'état solide ou liquide d'un corps n'a pas d'influence sensible sur la tension de ses vapeurs, soit au point de fusion, soit, dans le cas de surfusion, à des températures plus basses. Même en admettant qu'il en est ainsi, il était bon d'examiner si, lorsqu'on prend des parcours un peu considérables de températures, au-dessus et au-dessous du point de fusion, le mode de variation des tensions reste le même des deux côtés. Or, en appliquant la méthode des paramètres, on voit, lorsqu'on opère sur deux corps liquides, que les différences pour le second corps varient lentement, mais si l'on arrive à un point de solidification, la variation change toujours, et s'accroît dans de très fortes proportions, comme le montrent les nombres suivants :



	Eau. — Degrés.	Chlorure de cyanogène. — Degrés.	Benzine. — Degrés.
Parties liquides.....	$\left\{ \begin{array}{l} 7,5 \\ 7,35 \\ 7,18 \\ 6,78 \\ 6,26 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} > \\ > \\ > \\ 20,11 \\ 20,72 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} > \\ > \\ > \\ 11,44 \\ 11,30 \end{array} \right.$
Points de fusion.....			
Parties solides.....	$\left\{ \begin{array}{l} 4,86 \\ 4,35 \\ > \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 23,00 \\ > \\ > \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 9,43 \\ 9,01 \\ 7,79 \end{array} \right.$

L'eau est comparée à l'essence de térébenthine, le chlorure de cyanogène à l'eau liquide, la benzine à l'alcool.

Il résulte de ces comparaisons, que le passage par le point de fusion amène toujours une variation très marquée du mode de variation des tensions, et au moins quatre ou cinq fois plus forte que le maximum de ce qu'on trouve sur deux liquides dans un égal parcours thermométrique. Que ce changement résulte réellement du phénomène physique, de la présence de corps étrangers, ou de changements isomériques, on voit qu'il est nécessaire de séparer la représentation des vapeurs fournies par le liquide, de celles que donne le solide; c'est, du reste, ce que Regnault avait été amené à faire, dans son étude sur la vapeur d'eau.

**Des tensions maximum à températures élevées.** — Si nous examinons maintenant ce que devient la force élastique maximum d'une vapeur à une température extrêmement élevée, nous nous trouvons en présence de phénomènes remarquables, auxquels se rapportent des expériences de Cagniard de la Tour, Drion, etc., sur lesquelles nous reviendrons plus loin avec détail (p. 120, 128). Les corps se vaporisent alors totalement dans un espace à peine supérieur à celui qu'occupait le liquide, leurs propriétés se modifient d'une manière complète; on n'a plus à proprement parler, ni un liquide ni une vapeur, mais on observe une série de phénomènes qui, examinés de près, nous conduiront à démontrer qu'il y a continuité parfaite entre la forme liquide et l'état de gaz.

**Des tensions maximum dans les gaz.** — Lorsqu'on place un liquide quelconque dans un espace vide limité, il se réduit partiellement en vapeurs, jusqu'à ce que l'espace en soit saturé, et alors le phénomène s'arrête, si la température demeure invariable. Cet état de choses est très vite atteint, mais il n'en est plus de même lorsque, au lieu d'une enceinte vide, la vapeur rencontre pour se répandre un espace déjà plein de gaz. Gay-Lussac avait conclu de ses expériences que dans ce cas la vaporisation s'effectue comme dans le vide; que la tension maximum de la vapeur émise dans les deux conditions, et à une même température est la même; que la seule différence consiste en ce que l'équilibre ne s'établit plus instantanément, mais demande un temps assez long pour se produire; que par suite enfin, les lois du mélange des gaz et des vapeurs étaient bien telles que Dalton les avait formulées. Regnault, en opérant non plus seulement

sur de l'eau, mais sur d'autres liquides tels que éther, sulfure de carbone, benzine, etc., plus volatils que l'eau aux températures peu élevées, et en employant les méthodes rigoureuses de mesure qu'il avait appliquées à l'étude des vapeurs dans le vide, a reconnu que la tension maximum d'une de ces vapeurs est notablement plus faible dans les gaz; il y a lieu d'admettre que cette différence, toujours faible du reste, peut être attribuée à l'influence que les particules du gaz dans lequel on opère exercent sur la vapeur (voy. p. 157).

**Évaporation.** — Quand un liquide se trouve en contact avec une atmosphère gazeuse illimitée, la vapeur qui s'en échappe ne peut jamais atteindre sa tension maximum, et par conséquent il continue à s'en former tant qu'il existe du liquide; nous supposons, d'ailleurs, que la pression de l'atmosphère qui pèse sur ce dernier est supérieure à la tension maximum de la vapeur qu'il peut émettre à la température de l'expérience. Il est facile de comprendre que, dans ce cas, aucune bulle de vapeur ne peut prendre naissance à l'intérieur de la masse; en effet elle aurait à supporter, d'abord la pression de l'atmosphère extérieure transmise par le liquide, ensuite le poids du liquide situé au-dessus d'elle; or, la pression atmosphérique est, par hypothèse, supérieure à la tension maximum de la vapeur, donc la bulle en question ne pourra pas se former et la production de la vapeur aura lieu uniquement à la surface libre du liquide; on donne plus particulièrement le nom d'*évaporation* à ce procédé de formation des vapeurs.

*Causes qui influent sur la rapidité de l'évaporation.* — La vapeur ne prenant naissance qu'à la surface du liquide, et se mélangeant à l'atmosphère ambiante de manière à supporter seulement une partie de la pression de cette dernière, il est facile de prévoir que sa formation sera favorisée par tout ce qui tend à augmenter la tension des vapeurs émises; comme l'évaporation ne peut cesser qu'au moment où l'espace ambiant devient saturé de vapeurs, toutes les causes qui empêchent ou retardent cette saturation, sont favorables au phénomène.

L'évaporation sera donc d'autant plus active que la température sera plus haute; on ne doit pas s'attendre à trouver ici une loi simple, car en réfléchissant à la manière dont se forment les vapeurs, on voit que la température qui a une influence véritable, n'est ni celle du liquide, ni celle de l'atmosphère environnante, mais que sa valeur est comprise entre elles deux.

Toutes choses égales d'ailleurs, l'activité de l'évaporation est manifestement proportionnelle à l'étendue de la surface libre du liquide. Leslie a essayé de le vérifier directement, mais cette opération n'est pas aussi simple qu'elle le paraît au premier abord; il faut, en effet, maintenir un liquide donné à une température constante, dans des vases différents, qui absorbent la chaleur de façons inégales, et avoir le soin de ne se servir que de vases ayant tous la même profondeur.

L'état d'agitation plus ou moins rapide de l'atmosphère, favorisant le renouvellement de la couche gazeuse qui se trouve en contact avec le liquide, empêche la saturation de cette couche par la vapeur; c'est par conséquent une circonstance favorable à l'évaporation.

L'état de saturation de l'atmosphère ambiante joue un rôle très considérable. D'abord cette atmosphère ralentit l'évaporation en rendant plus difficile la diffusion de la vapeur déjà formée; si, de plus, elle contient déjà une certaine quantité de vapeur, identique à celle qui peut se produire, la surface liquide ne peut émettre, dans la couche de gaz en contact avec elle, que la quantité de vapeur nécessaire pour la saturer, et l'évaporation cesse, jusqu'à ce que cette couche soit remplacée par une autre dans laquelle la vapeur ne soit pas au maximum de tension. Dalton a fait à ce sujet quelques expériences; il pesait à diverses époques un vase rempli d'eau et placé dans une atmosphère dont il déterminait chaque fois l'état hygrométrique; la loi suivante résume assez exactement ses observations :

Toutes choses égales d'ailleurs, *il y a proportionnalité entre le poids d'eau évaporée en un temps donné, et l'excès de la tension maximum correspondante à la température actuelle, sur la tension de la vapeur d'eau qui pré-existait d'abord dans l'atmosphère.* Cette proportionnalité présente, quand il s'agit de l'eau, le caractère d'une loi empirique assez approchée pour servir de base à un procédé de mesures hygrométriques; mais on n'a pas fait d'expériences pour savoir si elle convient encore à des liquides autres que l'eau.

**Tensions des vapeurs émises par les solutions salines.** — La formation des vapeurs ne s'effectue pas de la même manière, selon que l'on prend comme liquide générateur une matière pure, telle que l'eau distillée, ou une matière impure, telle que les dissolutions salines, acides, etc. Les expériences faites pour étudier cette influence des matières étrangères ont porté principalement sur l'eau.

La vapeur d'eau qu'émet une dissolution saline est absolument pure, mais sa tension maximum, à une température donnée, est toujours inférieure à celle de la vapeur émise par l'eau dans les mêmes conditions. On peut se rendre compte de ce fait, en attribuant l'abaissement de tension à une action chimique exercée par la dissolution sur la vapeur; celle qui se dégage étant pure, doit tendre à se comporter comme si elle était émise par de l'eau distillée, et pourrait présenter à l'origine, dans les points éloignés du liquide, une tension égale à la tension maximum de la vapeur d'eau dans les conditions actuelles; mais la dissolution saline joue le rôle d'un corps hygrométrique, elle absorbe une partie de la vapeur contenue dans la couche gazeuse en contact immédiat avec elle, et l'équilibre est détruit. Comme cette propriété d'absorber la vapeur d'eau appartient à toutes les dissolutions un peu concentrées, si l'on introduit une telle dissolution dans un espace saturé de vapeur d'eau pure, la force élastique de la vapeur située dans la région qui touche la surface du liquide s'abaissera aussitôt; l'équilibre étant ainsi rompu, cette couche sera remplacée par une autre qui éprouvera à son tour une diminution de tension, et ainsi de suite, jusqu'à ce que la force élastique ait atteint une certaine limite; on voit donc que tout se passera comme si la dissolution émettait de la vapeur dont la tension maximum serait, à une température donnée, différente de celle que possède la vapeur d'eau pure.

Les tables des tensions maxima des dissolutions salines ne sont nullement

comparables à celles des tensions maxima de l'eau distillée, à cause de l'action chimique qui vient ici compliquer le phénomène. Elles ont un intérêt pratique considérable; c'est sur leur emploi qu'est fondée, par exemple, la graduation de l'hygromètre à cheveu; elles servent également à calculer le volume véritable d'un gaz, recueilli sur une dissolution saline.

La force élastique maximum de la vapeur émise par une solution saline à une température donnée, varie avec la quantité de sel contenue dans la dissolution, et M. Wüllner a formulé la loi suivante : *La différence entre la force élastique maxima F, de la vapeur d'eau pure, et la force élastique maxima f, de la vapeur émise par une solution saline à la même température, est proportionnelle à la quantité p, de sel dissous :*

$$F - f = kp.$$

Il est à remarquer que le poids  $p$  de sel qui figure dans cette expression correspond tantôt à un sel anhydre, tantôt à un sel hydraté, ce qui fournit quelques indications, douées d'un certain degré de probabilité, sur l'état du sel dissous. Ainsi le chlorure de calcium qui existe à l'état de sel hydraté  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , donne des dissolutions telles, que dans la formule précédente on doit prendre pour  $p$  le poids du sel cristallisé dissous; s'il s'agit du sulfate de soude, il faut prendre  $p$  égal au poids de sel anhydre. On voit donc que ces deux corps, capables de cristalliser hydratés, ne se comportent pas de même au point de vue de la vapeur que leurs dissolutions émettent; ce fait révèle entre eux une différence, et pourra concourir à déterminer dans quelles conditions un sel dissous se trouve, au sein du dissolvant.

Si la matière dissoute présente un degré de volatilité comparable à celui du dissolvant, elle émet comme lui des vapeurs, et la tension du mélange gazeux qui se produit, est toujours inférieure à la somme des tensions maxima des vapeurs qu'émettraient, dans les mêmes conditions de température, les deux corps considérés isolément.

#### § 10. — PASSAGE DE L'ÉTAT LIQUIDE A L'ÉTAT GAZEUX.

**Ébullition.** — Nous avons posé comme condition essentielle, dans les phénomènes d'évaporation, que la pression de l'atmosphère pesant sur le liquide qui s'évapore, est toujours supérieure à la tension maxima de la vapeur qu'il peut émettre, dans les conditions de l'expérience; mais si l'on élève graduellement la température, l'évaporation superficielle va en s'accroissant de plus en plus, et il arrive en général que, lorsqu'un certain degré de chaleur est atteint, la tension de la vapeur émise devient égale à la pression de l'atmosphère environnante, puis supérieure; comme alors les raisons précédemment invoquées (p. 86) contre la formation de bulles intérieures n'existent plus, on voit s'ajouter à l'évaporation superficielle, des vapeurs provenant de bulles qui, prenant naissance sur divers points des parois chauffées ou à l'intérieur de la masse, traversent celle-ci et viennent éclater à la surface; on dit alors que le liquide *bout*. A partir de ce moment, la température, qui jusque-là avait été en augmentant peu à peu, devient invariable, ou tout au moins elle oscille entre certaines limites. Celles-ci

sont excessivement rapprochées l'une de l'autre, et se confondent sensiblement lorsque le liquide bout régulièrement, c'est-à-dire, quand il donne naissance à de nombreuses bulles, très petites, partant de tous ses points; elles s'écartent, au contraire, lorsqu'on est en présence de liqueurs dans lesquelles l'ébullition irrégulière est accompagnée de soubresauts plus ou moins violents.

*Lois de l'ébullition.* — Lorsque le phénomène s'accomplit régulièrement, on constate les faits suivants qui ont été énoncés comme lois de l'ébullition :

1° *La température d'un liquide qui bout, est constante pendant toute la durée de l'ébullition; elle porte le nom de température ou de point d'ébullition.*

2° *La température d'ébullition d'un liquide, est celle à laquelle la tension maxima de la vapeur qu'il émet, devient égale à la pression de l'atmosphère qui pèse sur sa surface.*

3° *Le passage de l'état liquide à l'état gazeux est accompagné d'une certaine absorption de chaleur.* On appelle *chaleur latente de vaporisation* d'un liquide, le nombre de calories nécessaires pour faire passer de l'état liquide à celui de gaz, sans changer de température, l'unité de poids du corps considéré. Cette absorption de chaleur qui accompagne la formation des vapeurs rend compte, jusqu'à un certain point, de l'invariabilité de la température d'un liquide en ébullition, quoique l'action de la source de chaleur n'ait pas cessé de se faire sentir.

*Influence de la pression.* — On voit tout d'abord de quelle importance est le rôle que joue la pression extérieure dans le phénomène de l'ébullition, car en vertu de la seconde loi, la température à laquelle bout un même corps, variera avec cette pression de l'atmosphère environnante, et dans le même sens. De nombreuses expériences permettent de le constater : 1° Leslie a fait voir que l'on peut faire bouillir de l'eau sous le récipient de la machine pneumatique, même à la température ordinaire, à la condition de diminuer d'une quantité suffisante la pression de l'air contenu dans le réservoir. 2° L'expérience a montré que la température d'ébullition de l'eau s'abaisse à mesure qu'on atteint des hauteurs plus considérables au-dessus du niveau de la mer; c'est même sur cette observation qu'est fondé l'emploi du thermomètre hypsométrique, pour obtenir la hauteur approximative des montagnes, en y prenant directement la température d'ébullition de l'eau. 3° Si l'on fait bouillir, pendant quelques minutes, de l'eau dans un ballon de verre, puis qu'on le retourne après l'avoir bouché, l'ébullition cesse de se produire; si alors on refroidit, en y versant de l'eau froide, l'espace rempli de vapeur qui se trouve à la partie supérieure, une partie de la vapeur reprenant l'état liquide, la pression diminue dans cet espace, et son abaissement détermine un renouvellement de l'ébullition, qui peut se prolonger fort longtemps malgré le refroidissement de l'eau. 4° On sait, d'autre part, que lorsqu'on chauffe un liquide dans un vase clos, à l'intérieur duquel est réservé un espace vide ou plein d'air destiné à loger la vapeur, l'accroissement graduel et continu qu'éprouve la force élastique de cette dernière à mesure que la température s'élève, empêche l'ébullition de se produire. Cela arrive, par exemple, dans la marmite de Papin, où la température de l'eau peut s'élever au-dessus de 100 degrés, d'une

quantité assez grande, pour que Muschenbroek ait pu y fondre de l'étain et du plomb.

La pression faisant varier le point d'ébullition des liquides, on est convenu de les rapporter à une même pression qui est celle de 760 millimètres. Voici quelques nombres :

	Degrés.		Degrés.
Acide azotique anhydre.....	50	Chlorure de butylène.....	122,8
— — monohydraté.....	86	— d'acétyle.....	55
— — quadrihydraté..	123	— de benzoïle.....	198,4
— butyrique.....	157	Chloral.....	99,6
— carbonique.....	— 78	Essence d'amandes amères....	176
— cyanhydrique.....	26,2	— d'anis.....	220
— fluorhydrique.....	30	— de citron.....	167
— formique.....	26,2	— de moutarde.....	145
— hypoazotique.....	25	— de térébenthine.....	157
— hypochloreux.....	20	Éther sulfurique.....	35,5
— iodhydrique.....	128	— acétique.....	74,1
— succinique.....	245	— benzoïque.....	209
— sulfureux.....	— 10	— bromhydrique.....	41
— sulfurique monohydraté..	326	— butyrique.....	115
— acétique anhydre.....	138	— chlorhydrique.....	11
Alcool absolu.....	78,3	— formique.....	53
— amylique.....	132	— oxalique.....	183
— méthyllique.....	66	— iodhydrique.....	70
Acétate d'amy.....	138,5	— cinnamique.....	266,6
Ammoniaque.....	— 35	— succinique.....	217,7
Protoxyde d'azote.....	— 88	— carbonique.....	126,2
Benzine.....	81	Iode.....	176
Brome.....	63	Iodure d'amy.....	148
Protobromure de phosphore...	175	Mercaptan amylique.....	120
Bromure de silicium.....	153	Mercure.....	350
Butyrate de méthyle.....	98,6	Naphtaline.....	217
Butyle.....	109	Phosphore.....	290
Protobromure d'antimoine....	224	Potassium..... vers	700
Camphre de Bornéo.....	215	Phénol.....	188
— du Japon.....	205	Propionate d'éthyle.....	98,2
Chlore.....	— 40	Sélénium..... vers	700
Chlorure de cyanogène gazeux..	— 12	Soufre.....	440
— — solide..	190	Sulfure de carbone.....	48
Liqueur des Hollandais.....	85	Valéraldéhyde.....	93,5
Bichlorure d'étain.....	115	Eau.....	100
Perchlorure de phosphore...	78	Benzoate d'éthyle.....	213
Perchlorure de phosphore....	148	Aniline.....	182
Chlorure de silicium.....	59	Benzoate d'amy.....	253
Bichlorure de titane.....	136	Diphénylamine.....	290
Cyanogène.....	— 18	Cadmium.....	870
Chlorure d'amy.....	101	Zinc.....	1040
Pentasulfure de phosphore....	530	Chloroforme.....	60,8

Les tables de tensions maximum, déterminées par Regnault, montrent d'ailleurs comment la température d'ébullition d'un même corps varie avec la pression qui s'exerce à la surface.

*Relations entre la composition chimique et la température d'ébullition.* — Il n'est pas possible de donner d'une manière générale un moyen de relier la température d'ébullition d'une substance à sa composition chimique ; toutefois M. Kopp a fait les remarques que voici :

1° Un alcool contenant  $n\text{C}^2\text{H}^2$  de plus ou de moins que l'alcool éthylique  $\text{C}^2\text{H}^6\text{O}^2$ , bout à une température qui est de  $19n$  degrés supérieure ou inférieure au point d'ébullition ( $78^\circ$ ) de cet alcool.

2° Le point d'ébullition d'un acide  $\text{C}^n\text{H}^{n+2}\text{O}^4$  est supérieur de 40 degrés environ à celui de l'alcool correspondant  $\text{C}^n\text{H}^{n+2}\text{O}^2$ .

3° Le point d'ébullition d'un éther  $\text{C}^n\text{H}^{n+2}\text{O}^4$  est inférieur de 82 degrés à celui de l'acide isomère  $\text{C}^n\text{H}^{n+2}\text{O}^4$ .

Gerhardt admet que, dans les combinaisons organiques, l'addition de  $\text{C}^2$  élève la température d'ébullition de 35 degrés, et que l'addition de  $\text{H}^2$  l'abaisse de 15 degrés. Ce qui fait 20 degrés pour l'addition de  $\text{C}^2\text{H}^2$ .

Burdin arrive à cette formule curieuse, vérifiée sur 71 corps appartenant à 15 séries différentes :

$$T = A\sqrt{d}$$

C'est-à-dire que, dans les corps homologues, la température absolue d'ébullition est proportionnelle à la racine carrée de la densité de vapeur.

Ces diverses relations présentent un caractère empirique et n'ont rien de général, elles ne sont du reste elles-mêmes qu'approximatives, et la loi qui relie la température d'ébullition des corps à leur composition est inconnue, si tant est qu'elle existe.

*Des causes qui font varier le point d'ébullition.* — Nous avons vu que le point de fusion d'un corps solide est sujet à un certain nombre de perturbations, qui peuvent modifier plus ou moins sa valeur numérique ; il en est de même du point d'ébullition, les relations qui semblent le caractériser n'ont rien d'absolu ; le fait de l'oscillation de la température d'un liquide qui bout, se présente à tous les degrés, depuis l'acide sulfurique où il est très marqué, jusqu'à l'éther où il est insensible. L'identité de la température d'ébullition avec le degré auquel la tension maxima de la vapeur est égale à la pression de l'atmosphère qui pèse sur le liquide, n'est rigoureuse que pour la température de la vapeur qui se dégage, alors qu'une ébullition continue a chassé du vase tout l'air qui y était contenu, et que les parois sont couvertes de liquide condensé ; les deux premières lois de l'ébullition ne sont donc qu'approximatives, et nous allons montrer qu'elles peuvent en réalité éprouver des perturbations excessivement considérables.

*Influence de la nature et de l'état des parois du vase.* — Le point d'ébullition dépend de la nature du vase dans lequel on opère. Gay-Lussac a reconnu que la température de l'eau qui bout, est moins élevée ( $100^\circ$ ) dans un vase métallique que dans un de verre ( $101^\circ$  à  $101^\circ,25$ ), et il attribue le fait à une adhérence particulière du liquide à la paroi, adhérence qui l'empêche de quitter sa surface pour prendre l'état gazeux. Il reconnut que, si l'on enduit la surface du verre d'une couche de gomme laque, la température d'ébullition de l'eau

devient inférieure à ce qu'elle est dans un vase de métal, aussi recommande-t-il de faire usage d'une chaudière métallique pour déterminer le point 100 des thermomètres; cette précaution est inutile quand on plonge l'instrument dans la vapeur, dont la température ne dépend pas de la nature du vase employé. Gay-Lussac avait également remarqué que l'addition de limaille métallique dans un vase de verre ramène le point d'ébullition à sa valeur normale; ainsi, tandis que dans un ballon lavé avec de l'acide sulfurique chaud, l'eau peut atteindre 105 degrés avant de bouillir, quand on y projette un peu de limaille de fer on détermine la formation de bulles innombrables de vapeur, en même temps que le thermomètre s'abaisse aux environs de 100 degrés.

M. Mareet, réfléchissant à l'explication donnée par Gay-Lussac, pensa que la limaille ajoutée en petites quantités ne devait pas ramener l'ébullition dans le verre à 100 degrés, à cause de l'adhérence du liquide aux parties de la paroi non recouvertes de limaille; en examinant l'influence des parois, il a trouvé que de l'eau, qui, dans des conditions données de pression, bout à 100 degrés dans un vase de fer, le fait à 99°,85 dans un vase tapissé de gouttes de soufre; à 99°,7, s'il est entièrement recouvert d'une couche mince de soufre fondu; à 99°,8 si l'enduit est formé de gomme laque, quelle que soit la nature de la paroi sous-jacente. Dans un ballon de verre neuf, l'ébullition commence à 101 degrés, elle peut tarder jusqu'à 106, lorsqu'on lave le ballon avec de l'acide sulfurique et qu'on le rince bien à l'eau; ce retard considérable tient à ce que le contact du liquide avec le ballon qu'il mouille bien est devenu plus intime. Jamais, dans le verre neuf, la surface n'est exactement mouillée en tous ses points, ou tout au moins l'adhérence n'est pas la même; on en a la preuve en examinant la forme irrégulière que présente la ligne de contact de l'eau avec une lame ou un large tube de verre neuf qu'on vient d'y plonger. Du reste, dans ces différents cas, et quelle que soit la nature du vase dont on se sert, la température de l'eau diffère de celle de la vapeur qui s'en dégage: dans le vase en verre, l'écart dépasse 1 degré; il n'y a d'exception que pour les parois recouvertes de soufre ou de gomme laque, qui n'offrent aucune adhérence sensible avec l'eau.

*Influence des limailles métalliques.* — M. Dufour a démontré que la présence de corps tels que des limailles métalliques, des fils de platine, etc., rend en effet l'ébullition plus facile, mais qu'après des refroidissements et des réchauffements successifs du liquide, les limailles, fils, etc., deviennent complètement inactifs; il en est de même avec des brins de substances organiques, comme le bois, le papier, le coton, etc.; on a pu observer des retards de 30 degrés alors que la cornue renfermait de ces matières. Il résulte aussi des expériences de ce physicien, que les retards de l'ébullition de l'eau dans des vases de verre sont en général plus considérables quand le phénomène se produit sous des pressions plus faibles; ce fait peut servir d'argument pour établir que l'ébullition des liquides est provoquée surtout par le contact des gaz qui se trouvent à l'état de liberté dans leur intérieur; en effet, si l'on prend comme unité le volume d'une bulle de gaz à zéro, il deviendra à  $T^{\circ}$  sous la pression  $H$ :

$$(1 + 0,000367 T) \frac{760}{H}.$$



Or, l'augmentation devient de plus en plus rapide, à mesure que  $H$  diminue, c'est-à-dire que le liquide bout sous une pression plus faible; l'élimination de la bulle, c'est-à-dire du gaz en général, sera, d'après cela, d'autant plus facile, que la pression extérieure sera plus faible, et si le contact des bulles gazeuses provoque l'ébullition, on comprend que le retard sera d'autant plus prononcé que l'opération sera faite sous pression plus petite.

*Influence d'un gaz dissous.* — La présence d'un gaz dissous à l'intérieur d'un liquide, et susceptible de s'en dégager par la chaleur, joue dans le phénomène de l'ébullition un rôle manifeste; un liquide qui a déjà bouilli pendant quelque temps, entre plus difficilement qu'un autre en ébullition; l'expérience suivante de M. Donny met bien en évidence le rôle joué par l'air dissous.

*Expériences de M. Donny.* — 1° On prend un tube BC de verre épais, sorte de marteau d'eau, auquel on donne la forme de la figure 18. On com-



FIG. 18.

mence par bien enlever l'air adhérent au verre en le lavant à l'alcool et à l'éther, puis à l'acide sulfurique concentré, enfin à l'eau pure qui, dès lors, mouille la surface dans toute son étendue; on introduit ensuite de l'eau distillée chaude, et on la fait bouillir dans le tube même jusqu'à ce que l'ébullition devienne difficile à prolonger, ce qui indique que l'air dissous a été chassé, enfin on ferme le tube à la lampe. On plonge alors l'extrémité C dans une solution concentrée de chlorure de calcium que l'on chauffe peu à peu. Comme le renflement B ne contient que de la vapeur d'eau, dont la tension est très faible aux températures ordinaires, on devrait voir, si le phénomène se passait normalement, l'ébullition commencer dès que la température du chlorure de calcium est un peu supérieure à celle de l'air ambiant. Bien loin de là, il faut chauffer le bain marie jusqu'à 138 degrés pour produire l'ébullition, mais alors elle commence par la production de deux ou trois bulles énormes de vapeur, qui projettent le liquide dans le renflement avec une telle violence, que parfois celui-ci est brisé.

2° En portant à 100 degrés dans l'eau bouillante un marteau d'eau ordinaire bien privé d'air, puis le coupant au-dessus de la boule, on observe, si on le chauffe alors rapidement avec une lampe à alcool, que l'ébullition se produit tout d'un coup, avec une explosion violente, qui projette toute l'eau hors du tube.

3° Si, après avoir fait bouillir longtemps de l'eau dans un ballon, on la recouvre

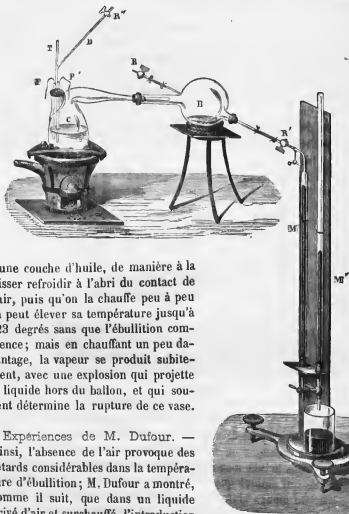


FIG. 19.

d'une couche d'huile, de manière à la laisser refroidir à l'abri du contact de l'air, puis qu'on la chauffe peu à peu on peut élever sa température jusqu'à 123 degrés sans que l'ébullition commence; mais en chauffant un peu davantage, la vapeur se produit subitement, avec une explosion qui projette le liquide hors du ballon, et qui souvent détermine la rupture de ce vase.

Expériences de M. Dufour. — Ainsi, l'absence de l'air provoque des retards considérables dans la température d'ébullition; M. Dufour a montré, comme il suit, que dans un liquide privé d'air et surchauffé, l'introduction d'une bulle de gaz suffit pour déterminer le phénomène. Une cornue de verre C (fig. 19) est préparée avec les mêmes précautions que le tube de M. Donny. La tubulure porte un bouchon dans lequel sont mastiqués un thermomètre T et deux fils de platine F, F', qui plongent dans le liquide, puis un tube D à robinet R' qui ne descend que jusqu'au niveau de l'eau; le col de la cornue pénètre dans un ballon B à trois tubulures, dont l'une communique par un robinet R' avec un manomètre MM';

l'autre par un robinet R avec une machine pneumatique. On ouvre R'', on fait bouillir l'eau pendant longtemps et à plusieurs reprises pour bien chasser l'air dissous, puis on ferme R''; on ouvre alors R et R', puis on fait le vide. Le manomètre sert à mesurer la pression actuelle que l'on maintient invariable, ce qui permet d'évaluer, à l'aide des tables de tensions, la température d'ébullition de l'eau correspondante à cette pression. Cela fait, on chauffe lentement le liquide; si l'on prend la précaution de ne pas lui imprimer de secousses, on peut dépasser de 6 à 8 degrés la température indiquée par les tables, sans que l'ébullition ait lieu. On peut faire durer aussi longtemps qu'on le veut cette sorte d'équilibre instable. Mais si, à un moment donné, on met les deux fils de platine en relation avec les pôles d'une pile, l'eau est décomposée, des bulles gazeuses apparaissent, et au même instant l'ébullition éclate avec une instantanéité telle, qu'une portion du liquide de la cornue est projetée dans le ballon.

Ces expériences montrent bien que les gaz dissous jouent dans le phénomène un rôle considérable; des recherches ultérieures de M. Dufour et de M. Gernez vont préciser ce rôle, et montrer sous quel jour véritable on doit envisager le phénomène de l'ébullition.

**Préparation et propriétés des liquides surchauffés.** — *Expériences de M. Dufour.* — M. Dufour s'est attaché à rechercher les conditions dans lesquelles on peut obtenir la surchauffe avec le plus de facilité; ses expériences se rapportent surtout à l'échauffement de liquides soustraits à tout contact avec des parois solides, ou avec des gaz.

1° On chauffe de l'huile de lin à 80 ou 90 degrés dans une capsule de platine, puis on y laisse tomber quelques gouttes d'eau; elles arrivent au fond de la capsule, et souvent y demeurent immobiles, malgré l'accroissement continu de la température. On peut conserver ainsi pendant plusieurs minutes, au-dessus de 145 degrés, des globules d'eau de  $\frac{1}{2}$  à 1 millimètre de diamètre, mais le contact d'un corps solide détermine leur vaporisation immédiate, avec formation d'une bouffée de vapeur, et un sifflement aigu analogue à celui que l'on entend quand on verse du plomb fondu dans de l'eau. On réussit également dans des capsules de cuivre, de verre ou de porcelaine; il est préférable de laisser tomber dans l'huile de l'eau déjà chauffée à 80 degrés, les gouttes moins denses tombent alors moins lourdement et ne risquent pas de briser la couche grasse qui adhère au fond de la capsule.

2° Pour soustraire un liquide au contact des corps solides, on peut, comme lorsqu'il s'agit d'étudier la surfusion, le suspendre dans un liquide de même densité. Pour l'eau, on emploie un mélange en proportions convenables d'huile de lin et d'essence de girofle (préalablement chauffée vers 200 degrés pour la débarrasser de quelques principes volatils), dans lequel l'eau se tient en gouttelettes sphériques qui ne sont jamais en repos à cause des mouvements intérieurs du liquide, mais qui restent fort longtemps en suspension sans venir toucher le fond du vase, les parois ou la surface libre. Si l'on chauffe progressivement le liquide au sein duquel flottent les globules aqueux, ils restent parfaitement indifférents au passage à 100 degrés, ce n'est que vers 110 ou 115 degrés que l'ébullition commence, et encore n'est-elle pas spontanée; elle résulte de ce

que les courants chauds qui parcourent la masse, transportent les bulles d'eau au contact d'un corps solide, parois, thermomètre, etc., qui détermine la formation de la vapeur; une bulle se dégage du globule au moment du contact, et le lance de nouveau au sein du liquide où il continue à flotter, pendant que la température s'élève de plus en plus. Il y a très rarement ébullition à 110 degrés; on arrive facilement à 120, 130 et même 140 degrés avec des sphères d'eau de 10 à 12 millimètres de diamètre. Celles de 1 à 3 millimètres peuvent atteindre

jusqu'à 175 degrés, température à laquelle la tension de la vapeur est comprise entre huit et neuf atmosphères. Le contact d'un corps solide avec l'une de ces bulles surchauffées, en détermine ordinairement l'ébullition brusque, accompagnée d'un hruissement semblable à celui d'un fer rouge qu'on plonge dans de l'eau.

Le chloroforme, qui bout normalement à 60 degrés, peut rester liquide à 97 degrés quand on le maintient suspendu dans une dissolution concentrée et limpide de chlorure de zinc.

L'acide sulfureux bout à — 10 degrés; on peut le maintenir suspendu entre deux couches liquides, l'une d'acide sulfurique concentré plus dense que l'acide sulfureux, l'autre d'acide étendu, moins dense. Ces liquides étant préalablement refroidis, on y dépose l'acide sulfureux qui y flotte en belles gouttes limpides, et celles-ci restent liquides encore à + 8 degrés.

Lorsqu'on touche un globule surchauffé avec un corps solide quelconque, il se réduit

immédiatement en vapeurs, mais à mesure que le solide en question a servi un plus grand nombre de fois, il devient inactif, pour ne reprendre sa propriété qu'après avoir été pendant un certain temps exposé au contact de l'air. Une étincelle électrique éclatant à travers un globule d'eau surchauffée produit une violente ébullition et même une explosion, quand la température de la goutte dépasse 120 degrés; un faible courant galvanique produit des effets analogues.

Ces expériences peuvent aisément se projeter et devenir visibles pour tout un auditoire, en employant la disposition de la figure 20. Le mélange d'huile de lin et d'essence de girofle est placé dans une petite caisse de fer C', percée de deux fenêtres circulaires opposées, que ferment de minces lames de verre. On place C' dans une caisse C de même forme, plus large, et chauffée en B par dessous. L'air chaud qui circule librement dans l'espace compris entre les deux cubes, échauffe progressivement le mélange dont la température est indiquée par un thermomètre T. En lançant à travers les fenêtres un faisceau intense de

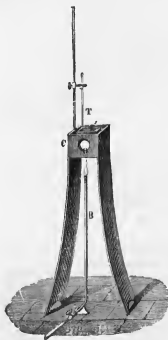


FIG. 20.

lumière, on peut, à l'aide d'une lentille convergente, projeter sur un écran l'image agrandie des gouttes qui flottent dans le liquide de *C'*, puis toucher quelques-unes d'entre elles avec une pointe solide qu'on introduit par le haut de la caisse. On rend ainsi nettement visibles les détails des phénomènes précédemment décrits.

*Expériences de M. Gernez.* — Les recherches de M. Gernez ont été instituées dans le but de démontrer d'une manière péremptoire que l'air ou les gaz dissous sont la cause véritable de l'ébullition, et que les corps solides agissent par les gaz qu'ils entraînent toujours, condensés à leur surface.

Les liquides sur lesquels ce savant opère sont chauffés au bain-marie dans de l'eau ou de la paraffine; ces matières sont placées dans un ballon, dont le col porte un bouchon qui soutient un tube d'essai préalablement lavé à la potasse, puis à l'eau distillée bouillante, et qui renferme le liquide soumis à l'expérience, distillé ou filtré, pour le débarrasser de toute particule solide qui pourrait s'y trouver en suspension : on chauffe alors graduellement le liquide du bain-marie, et l'on constate que celui du tube peut demeurer sans bouillir, bien au delà de son point d'ébullition habituel; ainsi la benzine, l'alcool, le chloroforme, l'esprit de bois, le sulfure de carbone, peuvent être portés à 100 degrés sans donner lieu à aucune ébullition.

Un fil fin de platine, chauffé en quelques-unes de ses parties, et plongé dans le liquide surchauffé, est inactif en tous les points qui ont été chauffés, tandis que tous les autres provoquent la formation de bulles de vapeur; comme le fait à lieu également avec des fils chauffés en vase clos, on ne peut admettre que la flamme dépose sur le fil quelque substance qui détruit son activité.

On peut aussi faire descendre dans le liquide surchauffé un fil fin de platine soutenu par deux tiges de cuivre, et qui détermine la formation de bulles de vapeur; si alors on le sort du liquide, et qu'on fasse passer un courant dans les tiges de cuivre et le fil de platine, celui-ci rougit, et dès lors il est devenu complètement inactif. Les tiges de cuivre passent dans un bouchon de caoutchouc placé à l'orifice du tube, de telle sorte qu'on peut aisément, en les enfonçant plus ou moins, faire plonger le platine dans le liquide surchauffé, ou l'en retirer.

Les corps solides qui n'ont pas d'action chimique sur le liquide surchauffé, cessent d'agir quand ils ont servi pendant un temps plus ou moins long à entretenir l'ébullition, mais quelques-uns d'entre eux restent actifs pendant très longtemps; ce sont ceux qui, comme le mica, retiennent avec une très grande énergie de l'air interposé entre leurs diverses parties. Une substance qui, sous l'influence de la chaleur, ou par une ébullition prolongée, est devenue inactive, reprend sa propriété primitive après exposition à l'air.

Les corps dont la surface n'a jamais été en contact avec l'air, ou qui ne renferment à leur intérieur ni air ni gaz quelconque, ne peuvent, en aucun cas, provoquer l'ébullition; ainsi, tandis que du verre pilé agit avec une grande activité, si l'on introduit dans le liquide surchauffé une lame batavique, si on la fait bouillir jusqu'à ce que tout l'air condensé à sa surface se soit dégagé, et si on la brise alors au milieu du liquide, la poudre à laquelle elle donne naissance est absolument sans action; c'est donc non pas à cause de leur état de

division, que les matières pulvérulentes sont très actives, mais à cause de l'air qu'elles retiennent interposé.

Enfin, la présence d'une atmosphère gazeuse détermine toujours l'ébullition d'un liquide surchauffé; voici le moyen ingénieux qui a permis à M. Gernez de s'en assurer: On remplit, au tiers environ, d'eau distillée un ballon d'un quart de litre, que l'on chauffe doucement; on y enfonce alors une petite cloche de 2 à 3 centimètres cubes de capacité, obtenue en étranglant un tube à la lampe; elle est soutenue comme par un support par le restant du tube, passant dans un bouchon qui repose sur l'orifice du col du ballon. Si l'on descend la cloche remplie d'air jusqu'à la plonger dans le liquide, on voit des bulles de vapeur se dégager à son orifice d'une manière continue, comme si elles en sortaient, et cela dure autant que l'action de la chaleur. On peut aussi faire bouillir l'eau pour bien en chasser l'air, puis, quand elle est en pleine ébullition, fermer le ballon avec un bouchon de caoutchouc portant un tube à cloche; l'appareil étant abandonné à lui-même se refroidit, la vapeur se condense, et le liquide



FIG. 21.

devient surchauffé, grâce à la diminution de pression; si alors on fait glisser le tube dans le bouchon, de manière à plonger la cloche dans le liquide, on voit immédiatement des bulles de vapeur prendre naissance à son ouverture.

Si l'on dispose le tube contenant le liquide surchauffé, en l'inclinant comme le montre la figure 21, et si l'on se sert de cloches dont le support est contourné, on voit qu'en en introduisant une dans le liquide surchauffé, de manière à lui donner la position (2), les bulles de vapeur se dégagent aussitôt à son ouverture; mais si on la retourne dans la position (1), l'air qu'elle renfermait s'échappe, et une fois qu'elle n'en contient plus, la cloche est devenue inactive et l'ébullition cesse de se manifester.

**Conception théorique de l'ébullition.** — L'ensemble de ces faits permet de se faire de l'ébullition une idée toute différente de celle qu'on s'en forme habituellement. Nous voyons qu'au-dessus de la température normale d'ébullition, il existe un intervalle considérable, dans lequel le même corps peut garder soit l'état liquide, soit celui de gaz; plus exactement, un liquide étant soumis à une pression déterminée, il existe un intervalle considérable de température dans le lequel ce corps peut demeurer à l'un ou l'autre des deux états liquide et gazeux, le premier devenant de plus en plus difficile à maintenir, à mesure que la température s'élève davantage. Nous trouvons là quelque chose de comparable aux phénomènes de fusion et de surfusion; ainsi, de même que, dans certaines

limites, l'eau peut prendre indifféremment au-dessous de zéro la forme liquide ou celle de solide, mais plus difficilement la première, de même au-dessus de 100 degrés sous la pression de 760 millimètres il y a pour l'eau deux modes possibles d'existence: l'état gazeux est de beaucoup le plus stable, puisqu'on ne peut le faire cesser, la pression étant constante, que par un abaissement de température ou une action chimique; le liquide, au contraire, est très instable, surtout si la température est élevée, puisque la présence d'une bulle d'air, ou même un simple ébranlement, suffisent pour déterminer sa transformation en vapeur.

Si nous considérons un liquide dépouillé de toute trace de gaz à l'aide des précautions précédemment indiquées, et chauffé, il se produit de la vapeur à sa surface, et l'activité de cette évaporation augmente, à mesure que la température s'élève; bientôt la tension de la vapeur émise deviendra égale à la pression de l'atmosphère extérieure, et à partir de cet instant, l'ébullition qui jusque-là ne pouvait avoir lieu (p. 86), deviendra possible, à la condition qu'on introduise dans le liquide une bulle de gaz pour la déterminer. En effet, la surface de cette bulle se comportera comme une surface libre; elle sera donc le siège d'une évaporation, qui amènera à l'intérieur de la bulle, de la vapeur dont la force élastique  $f$ , égale à la tension maxima de la vapeur que peut émettre le liquide à la température de l'expérience, sera égale en même temps à la pression  $H$  de l'atmosphère qui environne le liquide; le volume  $v$  de la bulle deviendra

$$v \frac{H}{H - f},$$

et comme  $f = H$ , il faudra  $v = \infty$  pour qu'il y ait équilibre, c'est-à-dire, qu'au moyen du volume  $v$  de-gaz qui peut être infiniment petit, il se produit un dégagement illimité de bulles de vapeur.

Si l'on n'introduit pas de gaz, l'ébullition sera retardée; l'état normal d'un liquide séparé de tout solide et de tout gaz, c'est-à-dire, par exemple, suspendu dans un second liquide non volatil, est donc l'état liquide, tant, qu'en élevant peu à peu la température, on n'atteint pas le point de vaporisation totale, point limite dont les expériences de Cagniard de Latour, etc., indiquent l'existence, et qui se rattache, comme nous le verrons plus tard, au point critique de condensation (p. 128, 130). A cette température, le corps ne pouvant plus exister sous la forme liquide doit se transformer brusquement et complètement en vapeur, et à mesure qu'on approche de cette limite, l'équilibre sous la forme liquide devenant de moins en moins stable, des causes accidentelles peuvent amener une vaporisation partielle et momentanée, qui se reproduit dès lors à intervalles plus ou moins rapprochés. Si les bulles de vapeur se produisent régulièrement et d'une manière presque continue, l'ébullition est dite normale et elle s'effectue à une température fixe; si les bulles rares et volumineuses se succèdent à intervalles irréguliers, la température du liquide oscille entre des limites plus ou moins rapprochées, et l'ébullition s'accompagne alors de soubresauts violents, comme ceux que l'on observe avec l'acide sulfurique concentré. On évitera ces derniers, en ajoutant à la masse des corps tels que des fils de platine qui, apportant de l'air avec eux, deviendront, pour quelque temps au moins, un centre de

formation régulière de bulles de vapeurs, ou bien en chauffant le liquide de telle sorte que la température la plus élevée se produise auprès de la surface ; c'est alors là surtout que se fera le dégagement de vapeurs.

Les liquides qui ont séjourné à l'air, contiennent une certaine quantité des gaz qui le constituent et qui, lorsqu'on les chauffe, se dégagent en général ; dans ce cas, là où se forme une bulle de gaz, apparaît par cela même une surface libre d'évaporation, sur laquelle se produira de la vapeur qui se mélangera à l'air ; le volume de la bulle augmentera sans cesse, jusqu'au moment où il sera devenu tel, que la poussée pourra vaincre l'adhérence du liquide et de la bulle gazeuse, celle-ci s'élève alors dans le liquide, l'ébullition a commencé. En général, les bulles de gaz se forment sur des points de la paroi plus échauffés que les parties voisines, et en se détachant elles se divisent en deux portions, l'une qui s'élève, l'autre beaucoup plus petite, formée presque uniquement de vapeur et qui reste adhérente à la paroi. Cette dernière jouera le rôle de surface libre, grossira, s'élèvera à son tour et ainsi de suite, de sorte, qu'une fois commencée, l'ébullition continuera.

Il peut arriver, que si l'on ne dépasse pas une certaine température, le gaz dissous dans le liquide qui a été exposé à l'air, ne se dégage pas (voy. *Sursaturation des gaz*, p. 118) ; dans ce cas, il ne se produira rien autre chose qu'une émission, par la surface libre, de vapeurs mélangées d'une certaine proportion du gaz dissous ; la quantité de celui-ci ira donc en diminuant peu à peu, la limite de sursaturation sera reculée sans cesse, et la température du liquide pourra être graduellement élevée sans que cela provoque l'ébullition.

Ainsi donc, l'ébullition n'est autre chose qu'une évaporation s'effectuant à partir d'une température déterminée (la température d'ébullition), sur des surfaces gazeuses qu'on introduit dans le liquide, ou sur celles qui s'y produisent naturellement par suite du dégagement des gaz dissous, quand la solution de ces gaz arrive à une température supérieure à celle où la sursaturation cesse d'être possible.

**Explication de quelques phénomènes.** — On comprend maintenant pourquoi, dans ses expériences sur les liquides suspendus dans d'autres liquides, M. Dufour réussissait mieux quand il laissait tomber dans le bain des gouttes du liquide à expérimenter préalablement chauffées ; par cette opération préliminaire, elles avaient perdu déjà une partie des gaz qui y étaient dissous à froid.

De même, si les corps solides déterminent l'ébullition des liquides surchauffés, c'est qu'ils emportent avec eux au sein de ces liquides une couche d'air qui, toujours par le même mécanisme, détermine la production de bulles gazeuses, c'est-à-dire l'ébullition.

Ces faits permettent de comprendre également que l'ébullition puisse être le résultat d'une action mécanique ; un liquide amené au-dessus de son point normal d'ébullition peut être regardé comme une solution sursaturée des gaz de l'air ; et nous verrons (p. 119) qu'une telle solution abandonne par le frottement d'une tige rigide contre les parois du vase qui la contient, une trainée de bulles gazeuses ; or, leur apparition suffit pour déterminer l'ébullition.

Une vibration produira un effet analogue. Si l'on amène avec les précautions



ordinaires, un liquide à être surchauffé dans un long tube de verre, et qu'on fasse vibrer celui-ci longitudinalement, en le frottant à sa partie inférieure, de manière à lui faire rendre un son intense, une ébullition active se produira immédiatement : ainsi l'éther éthylichlorhydrique qui bout à 11 degrés peut rester liquide à 25 degrés ; l'acide sulfureux qui bout à  $-10$  degrés peut rester liquide à  $+10$  degrés. L'ébullition se produit dès que le tube vibre, mais elle s'arrête bientôt, car la vaporisation du liquide absorbant une quantité considérable de chaleur, la portion non vaporisée se refroidit, et retombe très vite à une température très voisine du point normal d'ébullition.

Lorsqu'on fait bouillir un liquide avec un précipité qui y a pris naissance, ou une matière pulvérulente qui y a perdu son activité, on observe habituellement la production de violents soubresauts : il faut les attribuer au développement de la vapeur dans une des rares bulles d'air qui se dégagent, soit en quelques points où elles étaient retenues par des anfractuosités, soit aux endroits où le frottement accidentel de ces parcelles les unes contre les autres, ou contre la paroi, est assez intense pour provoquer un dégagement des gaz dissous ; la bulle de gaz se gonfle de vapeur, s'élève, et si le liquide supérieur est à une température un peu plus basse que celle de la couche qui touche directement le fond du vase, ce qui est le cas ordinaire, la vapeur se condense brusquement ; de là résulte un choc violent du liquide contre les parois du vase, choc qui suffit très souvent pour en provoquer la rupture.

**Détermination des températures d'ébullition.** — On voit que la facilité avec laquelle un liquide se surchauffe, pourra souvent, si l'on ne prend pas quelques précautions, rendre incertaine la détermination du point normal d'ébullition ; on pourra remédier à cet inconvénient en introduisant dans le liquide une cloche à air, qui déterminera la formation régulière et continue de la vapeur, à une température à laquelle sa force élastique est précisément égale à la pression de l'atmosphère environnante ; un corps poreux sans action sur le liquide pourra remplacer la cloche dans cette opération.

*Appareil de M. Berthelot.* — L'appareil suivant est dû à M. Berthelot : Un ballon de verre B (fig. 22), de 100 à 200 centimètres cubes de capacité, porte un long col entouré par un cylindre de verre plus large CC', muni de deux bouchons ; l'inférieur, b, est traversé par le col du ballon et par un tube ff' affleurant le bouchon, un peu large, et légèrement incliné ; ce

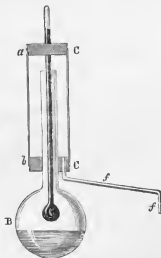


FIG. 22.

tube est destiné à conduire au dehors, vers un réservoir, les vapeurs qui seront condensées dans le cylindre CC'. Le bouchon supérieur a porte le thermomètre dont la boule est librement suspendue dans la vapeur, vers le haut du ballon

que le liquide ne doit pas remplir plus d'à moitié. Les appareils à boule, favorables peut-être quand il s'agit de la séparation des liquides mélangés, exagèrent, au contraire, la plupart des causes d'erreurs dans la mesure des températures d'ébullition.

*Méthode de MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost.* — Lorsqu'on a affaire à des corps bouillant à température élevée, on opère suivant la méthode de MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost; le liquide est contenu dans un vase analogue aux étuves qui servent dans la détermination des densités de vapeur (p. 379) et l'on emploie un thermomètre à air. Le réservoir de celui-ci est en porcelaine et à large ouverture, afin qu'on puisse appliquer la couverte sur ses deux surfaces; on le jauge avec soin, puis on soude sur l'orifice un tube capillaire de porcelaine, bien régulier, et jaugé en observant les prescriptions indiquées par Regnault dans son mémoire sur la mesure des coefficients de dilatation. Le ballon réservoir a une capacité d'environ 300 centimètres cubes, il plonge dans la vapeur jusqu'à la partie supérieure et large de son col; la partie capillaire est entourée à quelques centimètres au-dessus de la soudure, d'eau à la température du laboratoire, de sorte qu'il n'y a que 1 à 2 dixièmes de centimètre cube dont la température est incertaine, et cette cause d'erreur est négligeable. Le réservoir de porcelaine communique, à l'aide d'un tube de cuivre de quelques dixièmes de millimètre de diamètre, avec un manomètre de Regnault installé dans une pièce dont la température est sensiblement invariable pendant la durée des expériences. C'est à l'aide de cet instrument qu'ont été déterminées, par exemple, les températures d'ébullition du cadmium ( $860^{\circ}$ ), et du zinc ( $1040^{\circ}$ ).

MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost ont modifié récemment leur appareil de manière à rendre les mesures plus expéditives.

Le réservoir thermométrique est un cylindre de porcelaine terminé par des calottes sphériques, et muni d'un tube capillaire en porcelaine de  $0^{\text{m}},30$  environ de longueur. Cet appareil, dont la capacité est d'au moins 50 centimètres cubes, est mastiqué à un robinet à trois voies, en verre, qui permet de le faire communiquer avec l'air atmosphérique, ou par un tube de plomb presque capillaire, avec un aspirateur de Sprengel. Le thermomètre, placé dans un tube de terre cloisonné avec un mélange d'amiante et de terre réfractaire, est disposé dans le four dont on veut évaluer le degré de chaleur.

Pour effectuer une mesure, on fait en sorte que la température reste invariable, résultat qui s'obtient facilement dans les fours chauffés par la méthode de M. H. Sainte-Claire Deville, avec de l'huile de houille dont l'écoulement est réglé par des robinets très sensibles, même lorsqu'on est au voisinage du point de ramollissement ou de fusion de la porcelaine. On s'assure que la température ne varie plus, à l'aide du robinet à trois voies, qui met l'intérieur du thermomètre en communication avec l'atmosphère; pour cela, ce robinet porte un appareil desséchant terminé par un tube de verre qu'on peut plonger dans l'eau, de manière à constater que l'azote employé comme matière thermométrique ne se dilate ni ne se contracte, c'est-à-dire que la température ne change pas.

Ce résultat obtenu, on ferme toute communication du thermomètre avec l'air extérieur ou avec l'aspirateur, on vide complètement le tube de plomb, puis en tournant le robinet, on épuise l'azote contenu dans le thermomètre. Ce gaz est recueilli dans une éprouvette graduée placée sur la cuve à mercure de l'aspirateur, et l'on ne s'arrête que lorsqu'il ne se dégage plus la moindre bulle d'azote ; on lit alors le volume du gaz aspiré, et on le ramène par le calcul à ce qu'il serait à 0° et à 760<sup>mm</sup>. Si l'on a préalablement déterminé le volume de l'azote contenu à 0° et sous 760<sup>mm</sup> dans le réservoir, on a l'élément principal du calcul de la température obtenue.

La tige du thermomètre joue le rôle d'un espace nuisible, et exige une correction. Pour la faire, on accole au tube capillaire un autre tube *compensateur* ayant exactement la même longueur et le même diamètre que la tige thermométrique et fermé à l'une de ses extrémités ; l'autre est adaptée à un robinet à trois voies qui permet de le faire communiquer soit avec l'air atmosphérique, soit avec l'aspirateur. On ferme le robinet du compensateur en même temps que celui du thermomètre, et après avoir mesuré l'azote contenu dans ce dernier, on détermine, en suivant le même ordre d'opérations, le volume ramené à 0° et à 760<sup>mm</sup> du gaz contenu dans le compensateur, c'est-à-dire de l'espace nuisible ; en retranchant ce volume de celui du gaz extrait du réservoir thermométrique, on obtient exactement l'azote resté dans le thermomètre à la température de l'expérience que ces nombres permettent de calculer avec une très grande précision.

Si  $V_0$  est le volume du réservoir, c'est-à-dire celui de l'azote extrait de l'appareil entier, moins celui qu'on a retiré du compensateur, le tout supposé à 0° sous 760<sup>mm</sup> ; si  $V$  est le volume du gaz resté dans le réservoir à la température  $T$  sous la pression extérieure  $H$ , c'est-à-dire le volume de l'azote extrait du réservoir à  $T^\circ$  moins le volume de celui que contenait le compensateur, le tout ramené à 0° et à 760<sup>mm</sup> ; si  $k$  est la somme des coefficients de la dilatation normale et de la dilatation permanente de la porcelaine (établie par MM. Deville et Troost, *Comptes rendus*, t. LIX, p. 169), on aura :

$$V = V_0 \frac{1 + kT}{1 + \alpha T} \frac{H}{760}.$$

La détermination de la température et de la pression des gaz recueillis successivement dans le tube gradué, doit être faite avec la plus grande exactitude en suivant les méthodes les plus précises indiquées par Regnault ; on doit aussi entre le thermomètre et le compensateur d'une part, et l'aspirateur de l'autre, adopter un mode de liaison tel, que le volume de l'espace nuisible dans le thermomètre soit rigoureusement égal à celui du compensateur.

**Ébullition des dissolutions salines.** — La présence de matières en suspension dans un liquide n'influe pas sur sa température normale d'ébullition, leur seul rôle est d'empêcher la surchauffe, tant qu'il reste de l'air adhérent après elles ; il n'en est plus de même quand les substances étrangères sont solubles dans le liquide considéré. Comme elles diminuent la tension maxima de la vapeur qu'il peut émettre à une température donnée (p. 87), on en peut conclure

à priori qu'elles élèveront la température normale d'ébullition. Celle-ci pour une dissolution saline est d'autant plus élevée que la quantité de sel dissous est plus considérable ; ainsi, par exemple, des solutions de sel marin, à divers titres, bouillent aux températures suivantes :

Poids de NaCl pour 100 d'eau.	Température.
—	Degrés.
5	101,5
10	103,0
15	104,6
20	106,3
25	107,9

D'autre part, la température d'ébullition d'une solution saline est essentiellement variable avec la nature du sel dissous ; le tableau ci-dessous donne celles de quelques solutions saturées :

	Poids de sel dans 100 d'eau.	Point d'ébullition.
	—	Degrés
Chlorure de sodium .....	41,2	108,4
— de potassium .....	59,4	108,3
— de baryum .....	60,1	104,4
Carbonate de soude .....	48,5	104,6
Phosphate de soude .....	112,6	106,6
Chlorate de potasse .....	61,5	104,2
Azotate de soude .....	224,8	121,0
Azotate d'ammoniaque .....	»	180,0
Chlorure d'ammonium .....	88,9	114,2
Chlorure de strontium .....	117,5	117,8
Chlorure de calcium .....	325,0	179,5
Tartrate de potasse .....	296	114,6
Carbonate de potasse .....	205	135
Azotate de chaux .....	362	151
Acétate de soude .....	209	124,4
— de potasse .....	798	169

Il ne faut pas prendre comme point d'ébullition d'une solution saturée, la température à laquelle le sel commence à se déposer, mais celle qui se maintient pendant que le dépôt s'effectue. En effet, la première est trop élevée, car toujours la solution commence par se sursaturer, mais une fois que le dépôt salin a commencé, cette température baisse, et bientôt elle demeure constante. Ainsi, M. Legrand a vu une dissolution de carbonate de potasse atteindre 140 degrés, sans donner aucun dépôt, puis, tout à coup il se manifesta une grande effervescence accompagnée d'un précipité abondant, le thermomètre redescendit à 135 degrés et se maintint à cette valeur.

Les solutions salines peuvent, comme les liquides purs, subir des retards dans leurs points d'ébullition, et par les mêmes causes. En versant de l'acide stéarique sur du soufre fondu, M. Dufour a obtenu un bain formé de deux couches de densités un peu différentes ; en y laissant tomber des sphères liquides

formées par diverses dissolutions salines, celles-ci venaient, suivant leur densité, se placer en équilibre dans l'une ou l'autre des deux couches, ou bien elles demeureraient soutenues à leur surface de séparation; il a pu ainsi maintenir ces solutions liquides à des températures bien supérieures à celles de leur point normal d'ébullition.

**Ébullition des mélanges de liquides.** — Les phénomènes sont, dans ce cas encore, très réguliers. Gay-Lussac avait constaté que le point d'ébullition d'un mélange de deux liquides sans action l'un sur l'autre, est variable, mais compris entre le degré d'ébullition du liquide le plus volatil, et la température à laquelle la somme des forces élastiques des vapeurs de chaque liquide, pris isolément, serait égale à la pression atmosphérique. D'après les expériences de Magnus, il arriverait, au contraire, que le point d'ébullition d'un tel système serait inférieur à celui du plus volatil des deux liquides: ainsi, un mélange d'eau et d'essence de térébenthine commencerait à bouillir sous la pression atmosphérique au-dessous de 100 degrés. L'expérience suivante vient à l'appui de cette manière de voir: on introduit dans un vase de l'eau chauffée à 46°,6, puis on y plonge un tube plus petit contenant du sulfure de carbone, dont la température, qui s'élève peu à peu, atteint bientôt 45 degrés; à ce moment, on le verse dans l'eau, il se produit une sorte d'ébullition qui s'arrête après quelques instants, mais alors on peut la renouveler en agitant le liquide, et le phénomène durera ou pourra être reproduit tant qu'un thermomètre plongé dans le mélange ne descendra pas au-dessous de 43 degrés; or, le sulfure de carbone bout à 48.

Lorsqu'il s'agit de corps solubles l'un dans l'autre en toute proportion, M. Alluard a trouvé qu'une quantité assez grande du liquide le moins volatil ne modifie que très peu la température d'ébullition de l'autre, et qu'au contraire, une petite proportion, 1/20<sup>me</sup> par exemple, du liquide le plus volatil modifie notablement le point d'ébullition du second; ses expériences ont porté sur les groupes éther et sulfure de carbone, sulfure de carbone et alcool, etc.

Lorsqu'on mélange de l'eau avec deux autres liquides miscibles entre eux, mais non avec elle, la température à laquelle bout le mélange ternaire, tout en étant constamment ascendante, reste toujours comprise entre les températures d'ébullition des deux mélanges binaires que l'on peut faire avec l'eau et chacun des deux autres liquides considérés.

**Recherches de M. Berthelot.** — M. Berthelot a traité la question d'une manière générale; ses études ont porté sur divers mélanges, en particulier sur ceux d'alcool et d'eau, d'alcool et de sulfure de carbone, d'acide acétique et d'eau. On observe, avec le second par exemple, que l'alcool, quoique le moins volatil, passe avec les premiers produits, tandis que le sulfure de carbone reste à peu près pur à la fin de l'opération, si les deux corps sont en proportions convenables; c'est le contraire de ce que l'on admet ordinairement. Mais, si les proportions des liquides changent, il pourra arriver que, conformément aux idées généralement admises, le sulfure de carbone distille le premier. Or, le double phénomène peut être facilement expliqué:

Lorsqu'on chauffe le mélange, les deux liquides se réduisent simultanément

en vapeurs, et les quantités vaporisées sont entre elles dans le même rapport que les produits des densités de vapeur des deux liquides, par leurs tensions actuelles dans les conditions de l'expérience. Ainsi on a à 40 degrés :

Tension de la vapeur de sulfure de carbone....	mm 61,8
— — — d'alcool .....	13,4

Les poids de liquides vaporisés à 40 degrés seront donc entre eux comme les produits de ces nombres par les densités de vapeur respectives 1,589 et 2,645, c'est-à-dire dans le rapport de 7,7 à 1 ; donc la composition de la partie distillée sera :

Sulfure de carbone.....	88,5
Alcool.....	11,5

En d'autres termes, un mélange fait dans ces proportions, et soumis à la distillation sous la pression atmosphérique, ne subira aucune séparation ; la partie vaporisée aura la même composition que la portion restée liquide. Si la quantité d'alcool est inférieure à 11,5 pour 100, il passera tout entier dans les premiers produits qui doivent présenter la composition précédente, il restera donc du sulfure de carbone pur ; c'est le contraire qui aura lieu si la proportion d'alcool est supérieure à 11,5 pour 100. A la vérité, ce n'est pas tout à fait ainsi que les choses se passent ; les liquides se dissolvent toujours un peu les uns les autres, et cela tend à diminuer la tension individuelle des vapeurs qui s'échappent de chacun d'eux, suivant une loi inconnue, et qui paraît affecter surtout le liquide le moins abondant ; de là l'élévation progressive et continue de la température d'un mélange, toutes les fois que l'élément le moins volatil tend à devenir prépondérant, et aussi la présence, dans tous les produits distillés, d'une certaine proportion du liquide le moins abondant.

Si l'on considère deux liquides dont le point d'ébullition diffère de 20 à 30 degrés, et qu'on les mêle de façon telle que le moins volatil forme de 8 à 10 pour 100 de la masse, il arrivera le plus souvent qu'ils ne pourront être séparés par distillation sous la pression ordinaire. Dans ce cas, il existe, suivant des proportions très voisines de celles-là, un mélange qui distillera comme une substance homogène, et quelles que soient les proportions de la liqueur primitive, ce qui tendra à se former par la distillation est précisément le mélange en proportions inséparables. Par les distillations successives on l'isolera de mieux en mieux de manière à obtenir une substance qui, en apparence, est de plus en plus homogène, et qu'on n'arrivera à fractionner en d'autres produits, que sous des pressions beaucoup plus faibles et très différentes ; de plus, si dans la suite des distillations la seconde pression demeure constante, la composition du liquide distillé tendra vers un nouveau mélange à proportions invariables, mais différentes de celles du premier. Cependant, si dans les vapeurs qui se forment, la tension du liquide le moins volatil, comparée à celle qu'il posséderait à l'état de pureté, était constamment diminuée dans une proportion plus grande que celle du liquide le plus volatil, et cela quelles que soient les quantités relatives des deux corps, le moins volatil irait en diminuant sans cesse dans la portion qui

se volatilise, et il se concentrerait dans la partie non distillée. Ce dernier cas, que présente un mélange d'eau et d'acide acétique, est d'ailleurs exceptionnel.

*Expériences de MM. I. Pierre et Puchot.* — Les idées théoriques de M. Berthelot ont trouvé une vérification nouvelle dans des expériences de MM. I. Pierre et Puchot; ces savants ont constaté que lorsqu'on distille un mélange d'eau et d'alcool amylique, pendant toute la durée de l'opération, et aussi longtemps que la température d'ébullition se maintient à 96 degrés, les volumes d'eau et d'alcool condensés restent dans un rapport constant qui est celui de 2 à 3 environ; la température d'ébullition est d'ailleurs inférieure (96°) à celle du liquide le plus volatil (100°).

Avec l'eau et l'alcool butylique, lorsqu'il y a excès d'eau, la température reste stationnaire jusqu'à complète disparition de l'alcool. Le contraire a lieu si l'alcool est en excès.

Les mélanges d'eau et de valérienate d'amyle, d'eau et d'iodure de butyle, d'eau et d'iodure d'éthyle, donnent des résultats du même ordre.

*Expériences de MM. Vincent et Delachanal.* — MM. Vincent et Delachanal ont établi que la température d'ébullition de mélanges en proportions variables, de cyanure de méthyle (qui bout à 81°,6) et d'alcool (78°,0), décroît d'abord très vite, en même temps que la proportion d'alcool augmente, jusqu'à ce que le mélange en contienne 56 pour 100, puis ensuite elle s'élève graduellement à mesure que la proportion d'alcool croît de plus en plus.

Alcool.	Cyanure de méthyle.	Température d'ébullition.
—	—	Degrés.
0	100	81,6
10	90	76,8
20	80	74,8
30	70	73,8
40	60	73,2
50	50	72,7
56	44	72,6
60	40	72,7
70	30	73,2
80	20	74,1
90	10	75,4
100	0	78,4

Le mélange qui renferme 56 centièmes d'alcool bout à 72°,6 sous la pression de 0<sup>m</sup>,760. Si l'on en prend un mélange contenant plus de cyanure, on obtient d'abord le mélange à 56 pour 100 d'alcool, et ensuite des produits plus riches en cyanure que la liqueur primitive. Si l'on opère, au contraire, sur un liquide chargé d'alcool, il se forme encore en premier lieu le mélange à 56 centièmes qui bout à la température minimum, puis ensuite on en obtient d'autres plus chargés d'alcool que la liqueur primitive. Il résulte de là que pour faire une séparation de ces deux matières, il faut d'abord distiller le premier mélange brut pour classer les produits, puis décomposer celui à 56 centièmes, que la température

seule ne peut détruire, au moyen d'une substance (le chlorure de calcium) capable d'absorber, en s'y combinant, l'un des deux liquides (l'alcool). Il suffit alors de soumettre la nouvelle liqueur ainsi obtenue à des distillations fractionnées.

Les mélanges de cyanure de méthyle et d'alcool méthylique offrent des phénomènes tout à fait analogues :

Alcool méthylique.	Cyanure de méthyle.	Température d'ébullition.
—	—	Degrés.
0	100	81,6
10	90	74,0
20	80	69,2
30	70	67,1
40	60	65,7
50	50	64,8
60	40	64,2
70	30	63,8
80	20	63,7
90	10	64,0
100	0	64,8

On en tirerait les mêmes conséquences qu'au cas précédent.

*Mécanisme de l'ébullition.* — Le mécanisme de l'ébullition est du reste le même que dans le cas d'un liquide unique. En débarrassant le mélange de

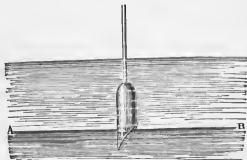


FIG. 23.

toute trace de gaz dissous, on peut, sans le faire bouillir, l'amener à une température supérieure à celle du corps le moins volatil. S'il existe une petite bulle de gaz placée à la surface de séparation des deux liquides, elle se saturera de leurs vapeurs, grossira peu à peu, et ne pourra demeurer en équilibre qu'autant que sa force élastique restera inférieure à la pression qu'elle supporte. Or, dès que la température sera telle, que la somme des tensions maxima des vapeurs des deux liquides soit égale à la pression de l'atmosphère extérieure, la bulle se dégagera, et s'il en reste une petite portion, comme amorce gazeuse à la surface de séparation, le phénomène d'ébullition continuera. On réalise très bien l'existence d'une amorce gazeuse dans cette surface à l'aide d'une petite cloche (fig. 23) dont l'ouverture, taillée en biseau, plonge à la fois dans les deux liquides,



et est traversée vers son milieu par leur plan de séparation. Dans ces conditions la température d'ébullition du mélange sera celle à laquelle la somme des tensions des deux vapeurs est égale à la pression de l'atmosphère environnante, et cela sans aucune perturbation dans la marche du phénomène. Ainsi, si l'on superpose de l'eau qui bout à 100 degrés, et de la liqueur des Hollandais qui le fait à 82, l'ébullition commence dès 75 degrés, à la surface de séparation.

**Évaporation des liquides surchauffés.** — Lorsqu'un liquide a été amené sans bouillir, à une température supérieure à son point normal d'ébullition, il émet par sa surface libre des quantités de vapeur qui dépendent de nombreuses circonstances; M. Gernez a examiné la question pour un certain nombre de corps: éther, sulfure de carbone, éther chlorhydrique, alcool, alcool méthylique, benzine, chlorure de carbone, voici ce qu'il a constaté :

1° Grâce au mouvement continu et rapide des différentes couches du liquide, celui-ci, malgré l'évaporation qui se fait sans cesse, garde une température sensiblement constante.

2° Il existe pour chaque liquide une vitesse d'évaporation qui demeure constante à chaque température, quelle qu'elle soit d'ailleurs; cette vitesse, qui ne dépend pas de la longueur de la partie vide du tube chauffé par le bain ambiant, est aussi sensiblement indépendante de la nature du milieu dans lequel se dégage la vapeur.

3° Tandis qu'aux basses températures, la vitesse d'évaporation d'un liquide est la même pour chaque unité de surface, c'est-à-dire qu'elle est constante, lorsqu'on opère dans des vases cylindriques d'un diamètre quelconque, cela n'a plus lieu avec des liquides surchauffés. La vitesse d'évaporation croît rapidement à mesure que le diamètre des tubes diminue, elle devient extrêmement considérable dans des tubes capillaires.

**Phénomènes de calcéfaction.** — On désigne sous ce nom les phénomènes d'évaporation qui se produisent lorsqu'un liquide se trouve mis au voisinage d'une surface fortement chauffée; ils sont quelquefois très curieux et leur explication est toute simple.

Ils semblent avoir été observés dès l'antiquité, et l'on y pourrait rapporter l'un des prodiges énoncés dans le chapitre XIX du livre de la Sagesse : « *Ignis in aqua valebat supra suam virtutem, et aqua extinguitis naturæ obliviscatur* (verset 19) : Le feu brûlait dans l'eau surpassant sa nature, et l'eau oubliait qu'il lui appartenait de l'éteindre. » Il est certain que, de tout temps, couler dans un seau d'eau une masse de verre en fusion, et la malaxer, quoique incandescente, avec les mains, sans que cette masse produise aucun sifflement ni aucun signe d'ébullition, est une expérience habituelle dans les verreries.

Vers 1746, Eller, et dix ans après, Leidenfrost, montrèrent que des gouttes d'eau projetées sur un corps fortement chauffé, ne se vaporisent pas d'une manière instantanée, mais qu'elles restent sous la forme de globules liquides transparents, mobiles, qui se transforment brusquement en vapeur, si la température du corps chaud s'abaisse au-dessous d'une certaine limite.

Leidenfrost étant le premier qui ait exposé ce fait dans un ouvrage scientifique, l'expérience en question a gardé son nom. On peut la renverser, et plonger dans un vase plein d'eau une capsule chauffée au rouge; on observe que, pendant quelque temps, elle se maintient tranquillement à la surface, puis, sa température venant à baisser, on entend le sifflement ordinaire que produit un métal chaud quand on l'immerge dans l'eau, et en même temps un nuage de vapeur apparaît au-dessus de la capsule.

Ces faits, que quelques auteurs, parmi lesquels on doit citer en première ligne M. Boutigny, ont cherché à rapporter à une quatrième forme de la matière, l'état sphéroïdal, s'expliquent sans aucune hypothèse; ils sont un cas particulier de l'évaporation d'un liquide maintenu au-dessous de son point d'ébullition. Il est facile en effet d'établir qu'il n'y a pas contact entre le liquide et le corps chaud, que le globule ne touche aucune paroi solide, et qu'il ne présente par suite qu'une surface libre extérieure, siège de l'évaporation. Celle-ci ne pourra même s'effectuer qu'avec lenteur dans ces circonstances, car le globule ne recevra d'autre chaleur que celle qui, par voie de rayonnement, est émise par le corps chaud. Une partie de cette chaleur est réfléchiée, l'autre pénètre; mais comme il résulte des expériences de Melloni que tout liquide est plus ou moins diathermane, une portion de la chaleur qui entre, ressort sans avoir été absorbée; le liquide s'échauffe donc difficilement, et comme la chaleur lui est rapidement enlevée par l'évaporation à la surface, surtout s'il est très volatil, sa température ne s'élèvera que peu.

*Intervalle compris entre le liquide et la surface chaude.* — L'espace qui sépare le globule du corps chaud peut être rendu visible par un artifice particulier, qui consiste à le grossir. Si l'on prend, par exemple, comme l'a fait M. Tyndall, une plaque d'argent L (fig. 24) horizontale chauffée, et qu'on y dépose un globule d'eau G, on pourra rendre celui-ci immobile, en plongeant dans sa partie supérieure un fil de platine vertical E, soutenu par un support S; si alors on lance un faisceau de lumière qui rase la surface de la plaque d'argent, et qu'à l'aide d'une lentille on projette sur un écran l'image de la goutte et celle de la plaque, on aperçoit, séparant les deux images, un espace linéaire très lumineux qui est précisément l'image de l'intervalle qui sépare les deux objets.



FIG. 24.

M. Poggendorff place la goutte liquide dans une capsule métallique plate, communiquant avec l'un des bouts du fil d'un galvanomètre; l'autre bout est en relation avec l'un des pôles d'une pile, tandis que le second pôle est relié au fil vertical

de platine qui plonge dans le globule. Le galvanomètre n'accuse le passage d'aucun courant, ce qui montre que le circuit est ouvert par une lacune entre la goutte et la capsule; mais si l'on vient à retirer la lampe F qui chauffe cette

dernière, la température s'abaisse, et bientôt le liquide s'étale et mouille la surface du métal; dès lors il y a continuité et, en effet, l'aiguille du galvanomètre éprouve au même instant une déviation.

On peut enfin, comme l'a fait M. Boutigny, verser de l'acide azotique dans une capsule d'argent chauffée au rouge; le métal n'est que très faiblement attaqué par les vapeurs qui se dégagent, tandis qu'à froid l'action chimique a lieu avec violence. La même chose se produit avec une capsule de cuivre dans laquelle on projette de l'acide azotique, de l'ammoniaque, sans qu'il y ait action; l'acide sulfurique étendu qui attaquerait violemment à froid une capsule de fer ou de zinc, ne l'altère pas d'une façon sensible lorsqu'elle est fortement chauffée.

Il n'y a donc pas contact entre le liquide et le corps chaud, et la distance d'une goutte qui pèse 1 gramme ou 1 gramme  $1/2$  est d'environ 1 à 2 dixièmes de millimètre; la cause qui empêche le contact est précisément la force élastique elle-même de la vapeur qui se produit. Les premières portions de liquide qui arrivent au contact de la paroi incandescente se vaporisent instantanément, et la vapeur qui se forme possède une force élastique considérable, elle soulève le liquide, celui-ci retombe, est soulevé de nouveau, et si sa masse n'est pas trop grande, il reste définitivement soutenu par la couche de vapeur. Pour démontrer que les choses se passent bien ainsi, et que la tension de la vapeur interposée entre le liquide et le vase est suffisante pour soutenir le globule, on fait usage d'une capsule en platine CD de très faible courbure, et percée en son centre d'un petit trou, auquel on adapte un tube recourbé A contenant un peu du liquide sur lequel on veut opérer (fig. 25); on rougit la capsule en évitant de chauffer le tube, on forme un globule B au centre, et l'on observe dans les deux branches une différence de niveau très sensiblement égale à l'épaisseur de la goutte: la tension de la vapeur comprise entre B et la capsule, fait donc équilibre à la pression atmosphérique augmentée du poids du globule soutenu. Cette vapeur qui, comme un matelas élastique, supporte le liquide, donne lieu à des expériences curieuses; on peut, par exemple, verser quelques gouttes d'eau dans un petit panier de toile de platine incandescent, sans qu'elle en traverse les mailles; ou bien faire tourner comme une fronde une capsule incandescente contenant un liquide, la force centrifuge ne suffit pas à déterminer le contact.



FIG. 25.

Quant au poids maximum du globule qui peut rester ainsi en suspension, et par conséquent à son volume, ils paraissent être inversement proportionnels à la densité du liquide.

*Température du globule.* — La température du liquide en caléfaction est toujours inférieure à son point d'ébullition; pour arriver à l'évaluer, M. Baudrimont a employé la méthode des mélanges, en versant le globule dans l'eau d'un calorimètre; on peut aussi plonger dans le globule la boule d'un petit thermomètre à mercure. Cette propriété donne lieu à des expériences très intéressantes, telles que la solidification de l'eau dans une capsule chauffée au rouge-blanc et contenant de l'acide sulfureux en caléfaction, c'est-à-dire au-dessous de  $-8$  de-

grés. La congélation du mercure lui-même peut être effectuée au rouge, en prenant comme liquide maintenu en globules, l'acide carbonique liquéfié.

M. Boutigny admet que la température du globule est indépendante de celle du vase qui le contient, qu'elle est invariable et proportionnelle à la température d'ébullition du liquide.

*Mouvements du globule.* — Il est à remarquer que, dans toutes ces expériences, la bulle liquide ne demeure pas immobile, elle oscille constamment sans arriver en contact avec la paroi, et quand elle y arrive, le contact ne dure qu'un instant. Ces mouvements ont été particulièrement étudiés par Laurent. Le globule en oscillant, tourne sur lui-même avec rapidité et présente la forme d'une étoile ayant un nombre pair de dents arrondies; en le plaçant sur une capsule chaude très évasée (mais non pas sur une plaque qui se prêterait mal à l'issue de la vapeur, si bien que celle-ci ferait irruption au centre de la goutte), on peut arriver à obtenir, quand la vapeur s'échappe par pulsations régulières, une belle rosace ayant jusqu'à 5 centimètres de diamètre, et dont les bords sont admirablement dentelés; elle tourne sur elle-même en même temps que les dentelures ondulent d'une façon très régulière. Si on laisse la capsule se refroidir, l'ondulation continue quelque temps, puis les bords perdent leurs dentelures, le mouvement se ralentit et enfin s'arrête; la goutte est alors un sphéroïde aplati, qui bientôt s'étale sur la surface intérieure de la capsule, le contact s'établit, et le liquide se réduit brusquement en vapeurs.

*Conditions diverses du phénomène.* — Il n'est pas nécessaire, pour la production de ces phénomènes, que la surface chaude soit solide ou d'une nature déterminée, ni que sa température soit extrêmement élevée. Presque toute surface polie est convenable, il suffit qu'elle soit échauffée un peu au-dessus du point d'ébullition du liquide avec lequel on expérimente, mais naturellement l'expérience est d'autant plus difficile à réaliser, que l'on abaisse davantage la température de la surface chauffée.

Voici, pour quelques liquides, les températures les plus basses auxquelles on ait pu produire le phénomène sur une plaque métallique :

	Degrés.	Degrés.
Eau qui bout à.....	100	à 142
Alcool — .....	79	134
Ether — .....	35	62

Le protoxyde d'azote se dispose de lui-même en globules à la température ordinaire; si l'on en verse une petite quantité sur une soucoupe de porcelaine, il prend d'abord cet état, mais le contact de la vapeur qui se forme refroidit la porcelaine qui est très peu conductrice, aussi le liquide arrive-t-il bientôt en contact avec elle; il se vaporise alors instantanément avec une absorption de chaleur telle, qu'une partie du protoxyde d'azote se solidifie sous la forme de flocons neigeux.

On a pu obtenir les phénomènes de caléfaction sur des surfaces liquides; l'éther prend la forme de globules suspendus, à la surface de l'eau, de l'huile ou

du mercure chauffés à 54 degrés et au-dessus. L'eau peut entrer en caléfaction sur le plomb fondu. Un liquide peut même, dans certaines conditions, se disposer en globules sur sa propre surface. Cela tient probablement à ce que les différentes parties du liquide en question ne sont pas rigoureusement identiques, celui-ci étant impur, car on concevrait difficilement la production sous le globule, de vapeur à une tension supérieure à celle de l'atmosphère.

Quelle que soit la forme que l'on donne à ces expériences, il est donc facile de voir qu'on est là simplement en présence de faits d'évaporation, mais s'effectuant dans des circonstances toutes particulières.

#### § 11. — PASSAGE DE L'ÉTAT LIQUIDE A L'ÉTAT GAZEUX. — RETOUR A L'ÉTAT GAZEUX D'UN GAZ DEvenu LIQUIDE PAR VOIE DE DISSOLUTION.

De même qu'une matière solide qui se dissout dans un dissolvant, y prend l'état liquide, de même un gaz peut aussi se liquéfier par dissolution (p. 138); lorsqu'une liqueur a été saturée de l'un d'eux à une température et dans des conditions déterminées, un échauffement, une diminution de pression, etc., permettent à la matière dissoute de s'échapper en reprenant la forme gazeuse; nous reviendrons sur ce sujet à propos de la solubilité des gaz, les lois qui s'y rapportent étant applicables au changement d'état inverse.

**Sursaturation des gaz.** — Mais les solutions gazeuses présentent, comme les liqueurs salines, le phénomène de la sursaturation. et un liquide peut, dans des circonstances déterminées, retenir plus de gaz qu'il n'en dissout ordinairement dans les mêmes conditions. Ainsi, une solution d'acide carbonique, l'eau de Seltz, préparée sous la pression de 5 atmosphères, puis abandonnée en vase ouvert, perd une partie de son acide, mais elle en retient plus qu'elle n'en pourrait dissoudre sous la pression atmosphérique. Un gaz dissous peut donc, comme une matière solide, présenter entre certaines limites de température et de pression, la particularité de pouvoir exister sous les deux états liquide et gazeux, le premier étant une forme d'équilibre instable, comme on le verra plus loin.

**Expériences de M. Berthelot.** — M. Berthelot a mis en évidence de la manière suivante cette sursaturation des solutions gazeuses : Il remplit d'eau à 28 ou 30 degrés un tube capillaire un peu fort, fermé à une extrémité, effilé à l'autre. En le refroidissant à 18 degrés, le liquide se contracte, un peu d'air rentre, et l'on ferme à la lampe la portion effilée. Si l'on chauffe alors graduellement le tube à 28 degrés ou au-dessus, l'air se dissout entièrement, puis si l'on ramène la température à 18 degrés, l'eau continue à occuper la totalité de la capacité intérieure, et conserve ainsi de 18 à 30 degrés la même densité. On peut même, en versant de l'éther sur le tube, abaisser la température au-dessous de 18 degrés. Mais alors le moindre choc, la moindre vibration, font reparaître, avec une sorte d'ébullition, un léger bruit et une secousse plus ou moins notable, le gaz dissous dans l'eau; il reprend en moins d'une seconde le volume qu'il occupait à 18 degrés. Le même fait se reproduit avec nombre de solutions salines, alcooliques, sucrées, acides. Il y a une sursaturation du liquide par le gaz, sursatura-

tion produite sous l'influence de la pression, et accompagnée de dilatation forcée du liquide; elle est détruite par un choc ou une vibration.

*Expériences de M. Gernez.* — M. Gernez a fait voir qu'en plaçant une solution saturée d'acide carbonique, dans un tube préparé comme ceux dans lesquels il obtient des liquides surchauffés, on peut l'exposer dans le vide, quoiqu'elle ait été saturée sous la pression de 2 atmosphères et demie, sans qu'il se dégage de l'intérieur du liquide une seule bulle de gaz. Celui-ci n'est émis que lentement par la surface libre, mais l'introduction d'un fragment de corps poreux, tel que le bioxyde de manganèse ou la mousse de platine, en détermine le dégagement brusque, et projette violemment le liquide au dehors. Il en est de même avec une solution d'ammoniaque saturée au-dessous de zéro; elle peut être amenée à 20 degrés sans dégager de gaz, mais si l'on y introduit alors une petite cloche à air, il se dégage de l'ammoniaque; les bulles semblent sortir de la cloche et elles sont d'autant plus fréquentes que la sursaturation est plus complète. On voit combien ces faits se rapprochent de ce qui se passe lors de l'ébullition d'un liquide surchauffé.

D'une manière générale, une solution saturée d'un gaz, dans des conditions déterminées, devient sursaturée si l'on augmente la température, ou bien quand on diminue la pression; l'addition d'un corps poreux détermine un dégagement instantané et abondant de gaz; un corps solide non poreux agit de même, quoique avec moins d'énergie.

*Analogies entre les solutions gazeuses sursaturées et les liquides surchauffés.*

— Le phénomène est absolument comparable à celui de l'ébullition d'un liquide surchauffé; les corps solides autour desquels les bulles gazeuses se dégagent perdent leur propriété au bout de quelque temps; il en arrive de même par un séjour prolongé dans l'eau, tandis que la partie non immergée a gardé son action. La chaleur enlève aux solides la propriété de déterminer le dégagement de gaz, même à la mousse de platine, qui plongée rouge dans de l'eau bouillante et bouillie pendant longtemps avec elle, devient totalement inactive; enfin un corps qui n'a pas eu le contact de l'air est sans action sur une solution gazeuse sursaturée; M. Gernez le démontre en plaçant dans un tube une solution sursaturée d'alun, et de l'eau de Seltz par-dessus : avec une tige fine et préalablement chauffée, on touche un cristal d'alun de manière qu'elle en retienne quelques parcelles, puis on l'enfonce dans le liquide jusqu'à l'intérieur de la solution d'alun dont il se dépose alors des cristaux au bout de la tige; en retirant cette dernière de manière à les introduire dans la solution sursaturée d'acide carbonique, on constate qu'ils n'ont aucune action sur elle.

Les expériences qui précèdent mettent bien en évidence que c'est à l'air adhérent aux corps solides, qu'il faut attribuer le dégagement de gaz d'une liqueur sursaturée, aussi bien que celui de la vapeur dans une liqueur surchauffée. Un corps, même parfaitement poli, retient à sa surface une couche d'air (p. 446) que la chaleur lui enlève, et qu'un contact prolongé dans l'eau dissout; on comprend bien alors comment il cesse d'agir quand il a été soumis à l'action d'une température élevée, ou à celle de l'eau. Si dans une solution

gazeuse sursaturée on plonge une petite cloche à air, telle qu'un tube capillaire fermé à un bout, rendu inactif et rempli d'air, on voit se former une grosse bulle au bout du tube, puis une seconde, etc., c'est exactement ce qui se passe avec un liquide surchauffé.

Enfin, l'intervention directe d'un gaz provoque immédiatement le dégagement de ceux qui sont retenus dans une solution sursaturée; il suffit de la faire traverser par un courant d'air pour que le gaz dissous s'échappe; la nature du courant auxiliaire n'intervient, du reste, en aucune façon dans le phénomène, et la désaturation est produite par le passage, dans le liquide, d'un courant d'un gaz quelconque sans action sur celui que la solution contient. Nous trouvons donc, entre la décomposition des gaz des solutions sursaturées et l'ébullition des liquides surchauffés, l'analogie la plus complète; les deux phénomènes, déterminés par les mêmes causes, sont absolument comparables.

*Chaleur latente de volatilisation.* — Lorsqu'un liquide se change en gaz, on observe toujours sur lui, et sur les corps environnants, un abaissement plus ou moins prononcé de température; quelle que soit la manière dont le changement d'état s'effectue, la quantité de chaleur nécessaire pour le réaliser à une température donnée, est toujours la même; elle n'est pas sensible au thermomètre, et se transforme en force vive, qui va augmenter celle qui anime déjà les particules du corps qui subit la transformation. La quantité de chaleur qu'absorbe pour changer d'état l'unité de poids d'un liquide qui devient gaz, porte le nom de *chaleur latente de volatilisation*; du reste, elle varie avec la température à laquelle l'opération s'effectue. Regnault a trouvé, par exemple, les résultats suivants :

Sulfure de carbone....	$\lambda = 90,0 - 0,08922t + 0,00004938t^2$
Éther.....	$\lambda = 94,0 - 0,07899t + 0,00085143t^2$
Chloroforme.....	$\lambda = 67,0 - 0,09484t + 0,000050716t^2$

La chaleur latente décroît donc à mesure que la température s'élève, tant que celle-ci reste comprise dans des limites entre lesquelles les formules sont applicables. Ce résultat ne doit pas surprendre, il est même nécessaire, car nous verrons (p. 130, 132) qu'à une température suffisamment élevée, différente d'ailleurs pour chaque corps, il n'y a plus de distinction entre l'état liquide et l'état gazeux.

## BIBLIOGRAPHIE

- ALLUARD. — Sur la température d'ébullition de quelques mélanges binaires de liquides qui se dissolvent en toutes proportions. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], I, 243.  
 ARTUR. — Sur les retards d'ébullition et de congélation des liquides. *Comptes rendus*, LVII, 92.  
 BAUDRIMONT. — Explication des phénomènes que l'on obtient en versant de l'eau sur des corps chauffés au rouge. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], LXI, 319.  
 BECQUEREL. — Détermination du point d'ébullition de liquides bouillant à une température élevée. *Comptes rendus*, LVII, 681 et 855.  
 BELLANI. — Phénomènes que présente le verre en fusion au contact de l'eau. *Giornale di fisica di Pavia*, anno 1816, p. 225.  
 BERTHELOT. — Sur quelques phénomènes de dilatation forcée des liquides. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XXX, 232.  
 — Sur la distillation des liquides mélangés. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], I, 384; *Comptes rendus*, LVII, 985.

- BERTHELOT. Sur un appareil propre à déterminer les points d'ébullition. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], XII, 560.
- BOUTIGNY. — *Nouvelle branche de physique, ou études sur les corps à l'état sphéroïdal.*
- Phénomènes que présentent les corps projetés sur des surfaces chaudes. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], IX, 350; XI, 16; XIX, 283; XXVII, 54; XXVIII, 158.
- Sur l'état sphéroïdal de la matière. *Comptes rendus*, XLII, 693; XLIV, 73; L, 675.
- Résumé des lois qui régissent la matière à l'état sphéroïdal. *Comptes rendus*, XC, 1075.
- BUDDE. — Caléfaction de l'eau à basse pression. *Pogg. Ann.*, CXLII, 158.
- BUFF. — Expériences sur l'état sphéroïdal. *Ann. der Chemie und Pharmacie*, LXXVII, 1.
- BURDIN. — Sur les points d'ébullition des corps de la chimie organique. *Philos. Magazine*, XLI, 528.
- COLLEY. — Sur le phénomène de Leidenfrost. *Pogg. Ann.*, CXLIII, 125.
- DESAINS. — Sur la forme globulaire que peuvent prendre certains liquides sur leur propre surface. *Comptes rendus*, LVI, 1103.
- DONNY. — Sur la cohésion des liquides et leur adhérence aux corps solides. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XVI, 165.
- DUFOUR. — Recherches sur l'ébullition. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], LXVIII, 370.
- Quelques faits relatifs à l'ébullition de l'eau. *Bulletin de la Société vaudoise des sciences naturelles*, n° 52; *Archives de la Bibliothèque universelle de Genève*, novembre 1864.
- ELLER. — Sur les phénomènes de caléfaction. *Mémoires de l'Académie de Berlin*, 1746, p. 42.
- FARADAY. — Existence d'une limite passée laquelle les corps n'éprouvent plus aucune évaporation. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], XXV, 188.
- GAY-LUSSAC. — Note sur la fixité du point d'ébullition des liquides. *Ann. de chim. et de phys.*, VII, 1817.
- Sur le degré d'ébullition de deux liquides mélangés, sans action l'un sur l'autre. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], XLIX, 393.
- GERNEZ. — Sur l'efficacité d'un mouvement vibratoire pour produire l'ébullition des liquides surchauffés. *Comptes rendus*, LXXXVI, 549.
- Étude des solutions gazeuses sursaturées. *Ann. scientifiques de l'École normale supérieure*, [2], IV, 314.
- Recherches sur l'ébullition. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], IV, 35.
- Sur l'ébullition des liquides superposés. *Comptes rendus*, LXXXVI, 472.
- Sur l'évaporation des liquides surchauffés. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], VII, 113.
- Sur le dégagement des gaz de leurs solutions sursaturées. *Comptes rendus*, LXXXIII, 883; LXXX, 44.
- KLAPROTH. — Sur l'évaporation de l'eau à haute température. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], XXV, 325; *Journal de physique* de 1802, p. 62.
- KOPP (H.). — Recherches sur les points d'ébullition de quelques liquides. *Ann. der Chemie und Pharm.*, XCIV, 257; XCV, 307.
- Sur quelques régularités dans le point d'ébullition des combinaisons organiques. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XLIX, 338.
- KREBS. — Expériences sur les retards d'ébullition. *Pogg. Ann.*, CXXXVI, 144; CXXXVIII, 439.
- KUNDT. — Sur l'ébullition simultanée de deux liquides incapables de se mélanger. *Pogg. Ann.*, CXL, 489.
- LAURENT. — Phénomènes que présente l'eau versée sur les corps chauffés au rouge. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], LXII, 327; LXXIV, 19.
- LEGRAND. — Recherches sur les variations que les sels dissous en diverses proportions produisent dans le point d'ébullition de l'eau. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], LIX, 423.
- LEIDENFROST. — Sur les phénomènes de caléfaction. *De aquæ communis qualitativis*, 1756 (imprimé à Duisbourg).
- LUCA (DE). — Sur la température de l'eau à l'état sphéroïdal. *Comptes rendus*, LI, 141.
- MAGNUS. — Sur l'ébullition de deux liquides non miscibles. *Pogg. Ann.*, XXXVIII, 281.
- Sur la température des vapeurs émises par les dissolutions salines et les mélanges liquides en ébullition. *Pogg. Ann.*, CXII, 408.
- MARCEY. — Recherches sur certaines circonstances qui influent sur le point d'ébullition des liquides. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], V, 449 et 460.
- Recherches sur l'évaporation des liquides. *Comptes rendus*, XXXVI, 339.
- MAFMENT. — Sur la distillation des liquides mélangés. *Comptes rendus*, LVII, 955.
- MEUNIER. — Sur la forme globulaire que les liquides et les gaz peuvent prendre sur leur propre surface. *Comptes rendus*, LVII, 401.
- MONDÉSIR (DE). — Comparaison entre les courbes des tensions des vapeurs saturées. *Comptes rendus*, XC, 360 et 528.



- MONTDÉSIR (DE).** Les tensions de vapeurs ont des modes de variation différents selon qu'elles sont émises au-dessus ou au-dessous du point de fusion. *Comptes rendus*, XC, 1158.
- PERKINS.** — Phénomènes singuliers que présente la vapeur dans les générateurs des machines à vapeur. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], XXVI, 435.
- PIERRE (I.) et PUCHOT.** — Distillation simultanée de plusieurs liquides non miscibles, sans action dissolvante sensible l'un sur l'autre. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XXVI, 145.
- REGNAULT.** — Note sur l'ébullition de l'eau à diverses hauteurs. *Comptes rendus*, XX, 165.
- SAINT-CLAIRE DEVILLE (H.) et TROOST.** — Détermination du point d'ébullition des liquides bouillant à température élevée. *Comptes rendus*, LVIII, 897.
- Sur la détermination des températures élevées. *Comptes rendus*, XC, 727.
- SCHRÖDER.** — Conditions du développement des bulles de gaz et de vapeur. *Pogg. Ann.*, CXXXVII, 76.
- SECCHI.** — Sur les changements d'état. *L'unité des forces physiques*, édition originale française, 1863, livre I.
- SUDRE.** — Sur la température de l'eau à l'état sphéroïdal. *Comptes rendus*, LI, 1092.
- TROOST.** — Distillation d'un liquide hétérogène. *Comptes rendus*, LXXXIX, 239.
- VINCENT et DE LA CHANAL.** — Notes sur quelques propriétés des mélanges de cyanure de méthyle avec l'alcool ordinaire, et avec l'alcool méthylique. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], XX, 207.
- WOLF.** — Sur le point de vaporisation des liquides. *Bulletin de la Société philomatique*, 17 juin 1864, p. 84.
- Sur la température à laquelle les liquides cessent de mouiller les vases qui les renferment. *Comptes rendus*, XLII, 968.

## § 12. — PASSAGE DE L'ÉTAT GAZEUX A L'ÉTAT LIQUIDE.

### CONDENSATION DES VAPEURS.

**Condensation des vapeurs.** — L'étude des lois de la formation des vapeurs, et celle de leurs propriétés, permet de conclure immédiatement quels seront les procédés à employer pour obtenir le retour de l'état de gaz à celui de liquide. Lorsqu'une vapeur n'est pas en contact avec un excès de son liquide générateur, ses propriétés se rapprochent de plus en plus de celles des gaz à mesure qu'on élève la température ou qu'on abaisse la pression; nous voyons donc que le refroidissement et la compression sont deux moyens certainement efficaces pour provoquer la condensation des vapeurs et des gaz.

Lorsqu'un liquide se trouve contenu dans une enceinte dont les parois n'ont pas en tous les points la même température, il émet de la vapeur qui bientôt acquiert une tension maximum, mais celle-ci ne varie pas aux différentes régions de l'enceinte, elle est partout la même, et Watt a établi que *la tension maximum de la vapeur dans ces circonstances est la même que si la température de l'enceinte était partout celle du point le plus froid*; ce fait porte le nom de *principe de Watt* ou de *principe de la paroi froide*.

Considérons à l'intérieur d'un espace clos un liquide quelconque qui ne soit pas situé dans la région la plus froide; il émettra sous la tension maximum qui correspond à sa température, de la vapeur qui, se répandant à son intérieur, tendra à y établir partout la même pression; mais en arrivant au contact de la paroi la plus froide, la vapeur ayant une tension supérieure à celle qui convient à ce degré de température, repassera en partie à l'état liquide et se déposera au point refroidi, et il en résultera une diminution de pression dans toute l'enceinte; l'espace voisin du liquide ne sera plus saturé de ses vapeurs, il pourra donc s'en former de nouvelles qui, arrivant au contact de la paroi froide, se condenseront en partie, et ainsi de suite. L'opération continuera de la sorte

jusqu'à ce que tout le liquide se soit transporté au point le plus froid, et alors la pression dans l'enceinte sera partout la même, et égale à la tension maximum qui correspond à la température de ce point le plus froid.

La présence d'un gaz ne modifiera pas le résultat final, mais l'état variable qui précède l'équilibre définitif, durera pendant plus longtemps.

*Distillation.* — La distillation est une conséquence immédiate de ces principes. Tout appareil distillatoire est constitué par une enceinte à température non uniforme; la matière à distiller étant placée en général dans la partie la plus chaude (cucurbite, cornue, etc.), tandis que la portion la plus froide (serpentin, récipient, etc.) reçoit les vapeurs et détermine leur condensation.

*Distillation des mélanges de liquides.* — Nous avons vu (p. 105) suivant quelles règles s'effectue l'ébullition des liquides mélangés. La vapeur qui se forme est un mélange de leurs vapeurs, en proportion qui varie avec celle des liquides eux mêmes, et il est souvent avantageux, pour arriver à les séparer, de fractionner les produits de la distillation. Si le corps le moins volatil est en proportion notable, il reste en majeure partie dans les derniers produits, tandis que le plus volatil passe presque en totalité dans les premiers; mais rappelons-nous que le contraire a lieu, quand le liquide le moins volatil n'est qu'en petite quantité. M. Berthelot a montré, par exemple, qu'en distillant un mélange de 8 parties d'alcool avec 92 de sulfure, tout l'alcool passe dans les premiers produits de la distillation, tandis qu'on observe le contraire avec un mélange de 12 d'alcool et de 88 de sulfure de carbone; il ne faudra donc pas chercher nécessairement les matières les plus volatiles, dans les premiers produits de la distillation.

Nous avons également vu qu'entre les deux proportions qui conduisent à des résultats inverses, il existe un mélange qui distille sans décomposition, ce qui démontre que l'invariabilité du point d'ébullition d'un liquide n'est pas une preuve de sa pureté. Dans ce cas, en opérant sous une pression plus faible, les tensions des vapeurs émises par les liquides mélangés ne resteront pas entre elles dans le même rapport et la séparation pourra s'effectuer.

On peut encore, comme on l'a dit (p. 108), décomposer le mélange qui bout à température invariable, par un corps susceptible de se combiner à l'un seulement de ses éléments.

Certaines dispositions d'appareils employés dans l'industrie facilitent la séparation des liquides par distillation fractionnée. Si l'on fait arriver le mélange de vapeurs auquel donne lieu la matière examinée, dans un espace dont la température est maintenue un peu inférieure au point d'ébullition du liquide le moins volatil, mais supérieure en même temps à celle de l'autre, en passant dans cet espace, les vapeurs du premier se condenseront en très majeure partie, tandis que celles du second le franchiront pour aller se liquéfier plus loin dans un réfrigérant; les appareils sont ordinairement disposés de telle sorte, que le liquide condensé dans l'espace chaud retombe constamment dans le vase distillatoire, où il finira par demeurer presque seul.

Dans les laboratoires, outre la méthode de distillation fractionnée dans de

l'air plus ou moins raréfié, on se sert avantageusement d'un petit appareil imaginé par M. Wurtz. C'est tout simplement un tube vertical (fig. 26) portant 2 ou 3 boules, et latéralement un tube de dégagement *a*. On place dans un ballon le mélange liquide, et à l'aide d'un bouchon *b*, on adapte le tube à boules sur le col du ballon. Un thermomètre est soutenu à la partie supérieure par un bouchon *c*, et son réservoir est situé à l'orifice de la première des boules. Lorsque le mélange de vapeurs arrive dans celles-ci, une partie s'y condense et les échauffe; bientôt leur température dépasse celle des vapeurs les plus volatiles sans atteindre le degré de chaleur que possèdent les autres; ces dernières continuent donc à s'y condenser, et retombent dans le ballon inférieur, tandis que les vapeurs du liquide le plus volatil s'échappent par le tube *a*, et vont se réunir dans un récipient extérieur; on peut obtenir ainsi une séparation approchée des corps mélangés, surtout lorsque la différence de leurs températures d'ébullition est assez considérable. On emploie encore avec avantage l'appareil de MM. le Bel et Henninger.

Ainsi, l'abaissement de température ou l'augmentation de pression sont des moyens de déterminer le passage de l'état gazeux à l'état liquide; nous allons trouver dans la diminution de la pression un moyen de condensation nouveau et des plus efficaces.



FIG. 26.

*Détente.* — Le travail de la compression d'une vapeur ou d'un gaz détermine un certain dégagement de chaleur, par conséquent la détente de ces mêmes corps doit s'accompagner d'un refroidissement correspondant; c'est, en d'autres termes, un moyen énergique d'abaisser la température. L'étude des machines à vapeur a montré en particulier que si l'on détend de la vapeur d'eau saturée, sans lui fournir de chaleur, elle se liquéfie en partie, la portion qui se détend empruntant à celle qui se condense les calories nécessaires à son augmentation de volume. Cette observation, déduite des expériences de M. Ilirn, peut être répétée simplement comme il suit : un cylindre de cuivre est fermé à ses extrémités par des glaces à faces parallèles, et l'on y dirige un courant de vapeur d'eau sous une certaine pression; les glaces se ternissent d'abord par suite de la condensation du liquide, puis elles s'échauffent, et bientôt le tube rempli de vapeur saturée et sèche est aussi transparent que s'il était plein d'air. On ouvre entièrement alors un robinet de communication avec l'atmosphère, en même temps qu'on supprime l'arrivée de la vapeur. Celle qui remplit le tube s'échappe en partie dans l'atmosphère, se détend brusquement, et un nuage des plus opaques remplit l'appareil, la chaleur nécessaire à la détente d'une portion de la vapeur a été empruntée à une autre partie dont elle a déterminé le refroidissement, et par suite la condensation.

M. Tyndall a mis, peut-être plus simplement encore, le même fait en évidence.

On place sur la platine d'une machine pneumatique une cloche pleine d'air, qui renferme toujours plus ou moins de vapeur d'eau, et derrière la cloche on dispose une couronne de petits becs de gaz, que l'on voit très nettement à travers les parois; quelques coups de piston en raréfiant l'air, le refroidissent ainsi que la vapeur qu'il contient, et une partie de cette dernière est immédiatement condensée en un nuage, visible surtout aux environs des petites flammes; celles-ci s'entourent, en effet alors, d'auréoles irisées, semblables à celles que l'on aperçoit souvent autour de la lune. La rentrée de l'air dans la cloche produit un réchauffement, le nuage de vapeur précipitée disparaît ainsi que les auréoles qui en étaient la conséquence, et l'on peut à volonté, et presque indéfiniment, reproduire ou supprimer à l'intérieur de la cloche le brouillard formé par de l'eau très divisée provenant de la condensation de la vapeur. Lors donc qu'il s'agira d'arriver à la condensation des gaz, nous pourrons combiner entre eux, compression, refroidissement et détente.

### § 13. — PASSAGE DE L'ÉTAT GAZEUX A L'ÉTAT LIQUIDE. — LIQUÉFACTION DES GAZ.

**Expériences anciennes.** — Le premier gaz liquéfié fut le gaz ammoniac, que Van Marum vit prendre l'état liquide, tandis qu'il le comprimait dans une éprouvette sur le mercure, pour examiner s'il suivait ou non la loi de Mariotte; dès cette première expérience il y avait lieu de croire que la pression, en augmentant la densité des gaz, les rapprocherait de leur point de liquéfaction, et Lavoisier pensait que le froid devait concourir au même but. « Si, dit-il, la terre se trouvait tout à coup placée dans des régions très froides, comme celles de Jupiter et de Saturne, l'eau qui forme aujourd'hui nos fleuves et nos mers, et probablement le plus grand nombre des liquides que nous connaissons se transformeraient en montagnes solides.... L'air, dans cette supposition, ou du moins une partie des substances aériformes qui le composent, cesserait sans doute d'exister dans l'état de fluide invisible, faute d'un degré de chaleur suffisant : il reviendrait donc à l'état de liquidité, et ce changement produirait de nouveaux liquides dont nous n'avons aucune idée. » (*Vues générales sur la formation et la constitution de l'atmosphère de la terre.* (ŒUVRES DE LAVOISIER, publiées par le ministère de l'Instruction publique, t. II, p. 805.)

L'acide sulfureux fut bientôt reconnu facile à liquéfier; Monge et Clouet obtinrent sa condensation, en le faisant simplement arriver sec dans un vase maintenu à 10 degrés au-dessous de zéro.

**Expériences de Cagniard de Latour.** — En 1822, Cagniard de Latour observa certains faits des plus remarquables; il constata que quelques liquides chauffés dans des tubes de verre hermétiquement fermés paraissaient se réduire en vapeurs, dans un espace de 2 à 4 fois seulement plus grand que leur volume primitif. Il se servait pour faire ces expériences d'un tube recourbé (fig. 27) contenant du mercure dans la courbure des branches, ainsi que dans une portion de leur longueur. La plus petite, AB, fermée à la lampe, contenait au-dessus du mercure le liquide sur lequel on devait opérer; la plus grande, DE, également scellée, contenait de l'air sec destiné à évaluer les pressions. Le tube étant plongé dans

un bain fortement chauffé, il arrivait toujours un instant où la couche liquide placée au-dessus du mercure disparaissait entièrement, et la vapeur fournie par elle n'occupait qu'un volume faiblement supérieur à celui du liquide primitif; ainsi l'éther disparaît à 190 degrés sous la pression de 37<sup>atm</sup>,5, le rapport du volume de la vapeur à celui du liquide étant celui de 20 à 7; le sulfure de carbone disparaît à 262 degrés sous la pression de 70 atmosphères, dans un volume qui est au sien propre dans le rapport de 20 à 8, etc. Un liquide peut donc à une température suffisamment élevée se réduire en une vapeur dont la densité soit  $\frac{1}{2}$  ou  $\frac{1}{3}$  de la sienne, et il semble déjà qu'à cette température il n'y ait pas de différence essentielle entre le liquide et la vapeur qui le surmonte; toutefois Cagniard de Latour ne tira pas de conclusions de ses expériences.

*Premières expériences de Faraday.* — En 1823, Faraday entreprit une série d'expériences qui le conduisirent à des résultats importants. Il emprisonnait dans des tubes de verre de faible capacité (fig. 28) des matières solides ou liquides, capables de fournir un grand volume de gaz; celui-ci, resserré dans un espace étroit, se comprimait lui-même à mesure qu'il se produisait, et finissait par acquérir l'état liquide. Ainsi, l'azotate d'ammoniaque, placé dans l'une des branches et chauffé, donnait du protoxyde d'azote; l'hydrate de chlore, le cyanure de mercure, traités de la même manière, donnaient du chlore et du cyanogène; etc. Ces opérations, très dangereuses, lui permirent de réduire à la forme liquide, par le seul effet d'une augmentation de pression, six corps que l'on ne connaissait alors que gazeux. L'acide sulfureux se liquéfia à 7°,5 sous la pression de 3 atmosphères; l'acide sulfhydrique, à 10 degrés sous 17 atmosphères; l'acide carbonique, à 10 degrés sous 36 atmosphères; le protoxyde d'azote, à 7°,2 sous 50 atmosphères; le cyanogène, à 7°,2 sous 3,7 atmosphères; le gaz ammoniac, à 10 degrés sous 6,4 atmosphères; l'acide chlorhydrique, à 10 degrés sous 50 atmosphères; le chlore, à 15°,5 sous 4 atmosphères.

*Expériences de Thilorier.* — Quelques années plus tard (1834), Thilorier obtint en grande quantité l'acide carbonique liquide, qui fut même, entre ses



FIG. 27.

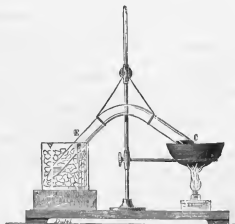


FIG. 28.

main, le premier des gaz proprement dits qui se solidifia ; il reconnut à ce liquide la faculté remarquable de se dilater sous l'influence de la chaleur plus que ne le fait l'air, propriété que nous savons aujourd'hui appartenir à tous les gaz liquéfiés. Son appareil (fig. 29), fondé exactement sur le même principe que celui de Faraday, se composait de deux réservoirs très résistants en fonte, réunis par un tube de cuivre de faible diamètre. L'un d'eux contenait un mélange de bicarbonate de soude et d'eau chaude, avec une éprouvette pleine d'acide sulfurique qui, en réagissant sur le bicarbonate, donnait une énorme quantité d'acide

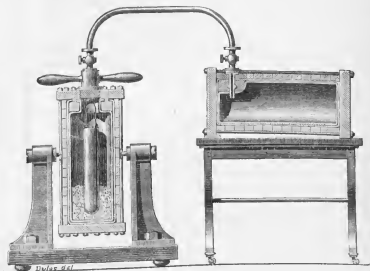


FIG. 29.

carbonique. Ce gaz se liquéfiait sous sa propre pression, et lorsque, par l'intermédiaire du tube de cuivre, on faisait communiquer le premier réservoir avec le second, maintenu plongé dans un bassin d'eau froide, l'acide carbonique liquide subissait, en vertu du principe de Watt, une distillation véritable, et allait se condenser dans le récipient refroidi. Cet appareil, très dangereux à cause du peu de résistance de la fonte, fut modifié par M. Delenil ; il augmenta la solidité des réservoirs au moyen de cercles épais en fer et de bandes de ce métal, qui enveloppaient tout l'appareil d'une sorte de réseau présentant une énorme résistance. Aujourd'hui on emploie l'instrument perfectionné par MM. Donny et Mareska (fig. 30). Le vase de fonte est supprimé et remplacé par une enveloppe de plomb qui s'applique exactement contre un revêtement de cuivre ; celui-ci est entouré par des cercles de fer juxtaposés, serrés les uns contre les autres, par de longues barres de fer, qui, pressées elles-mêmes de distance en distance par des anneaux de même métal, réunissent les extrémités de l'appareil ; la cavité C reçoit, comme dans l'instrument de Thilorier, du bicarbonate de soude et de l'eau tiède, puis une éprouvette en cuivre T, contenant l'acide sulfurique nécessaire à la réaction. Le générateur est toujours mobile autour des tourillons AA' de manière que l'on puisse faire couler peu à peu

l'acide de l'éprouvette sur le bicarbonate alcalin; ainsi constitués, les réservoirs peuvent subir sans danger aucun une pression de 1000 atmosphères, et permettent de préparer avec facilité de grandes quantités d'acide carbonique liquéfié.

Thilorier, après s'être ainsi procuré de l'acide carbonique liquide en quantité notable, essaya d'utiliser pour la liquéfaction de l'oxygène la pression énorme que ce liquide développe lorsqu'il se vaporise dans un espace limité. Un gros tube en U, en fonte, était terminé à ses extrémités par des parties moins larges, et communiquait par l'une d'elles avec un tube de verre étroit, à parois très résistantes, fermé à un bout, et replié en plusieurs V successifs de manière à présenter une certaine capacité intérieure tout en n'occupant que peu de place. Le tube en U contenait du mercure qui remplissait la courbure et la moitié de ses branches; au-dessus de lui, du côté du tube de verre, se trouvait de l'oxygène occupant tout l'espace compris entre le niveau du mercure et l'extrémité du tube; de l'autre côté, la partie de la seconde branche laissée vide par le métal était fermée à l'aide d'une forte vis, et contenait un litre environ d'acide carbonique liquide. Pour opérer, on plongeait dans l'eau bouillante la branche qui le renfermait; celui-ci reprenant l'état gazeux refoulait devant lui le mercure, et ce dernier comprimait à son tour l'oxygène dans le tube de verre dont l'extrémité était refroidie. Sous l'influence de cette pression considérable, le mercure filtra de toute part à travers les pores de la fonte du tube en U, sous la forme d'une pluie à peine perceptible, mais l'oxygène ne changea pas d'aspect. De l'hydrogène soumis à la même épreuve se réduisit à  $\frac{1}{480}$  de son

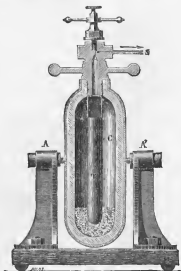


FIG. 30.

volume primitif, mais sans changer d'état; nous verrons plus loin que ces expériences hardies ne pouvaient être couronnées de succès.

Pouillet, dans ses recherches sur la loi de Mariotte, obtint plusieurs gaz à l'état liquide à la température de 10 degrés environ : l'acide carbonique sous 45 atmosphères, le protoxyde d'azote sous 43, l'ammoniaque sous 5, l'acide sulfureux sous  $2\frac{1}{2}$ ; mais ces résultats sont tout accidentels, ces expériences n'étant pas faites dans le but d'étudier les circonstances de liquéfaction des gaz.

*Expériences de Natterer.* — Natterer, au contraire, chercha à obtenir cette liquéfaction en opérant sur de grandes quantités de gaz qu'il comprimait dans le réservoir d'un fusil à vent, où il pouvait élever la pression jusqu'à 2790 atmosphères. M. Bianchi perfectionna son appareil sur les indications de M. Dumas; l'instrument qu'il construisit, et qu'on emploie à préparer du protoxyde d'azote

liquide en quantités notables, se compose d'un réservoir R en fer forgé, auquel on peut visser un corps de pompe C, dans lequel on fait mouvoir un piston *p*, au moyen d'une manivelle; le gaz pénètre dans le corps de pompe par la tubulure *l'*, soulève la soupape conique Z, qui ferme l'extrémité inférieure du réservoir, où il se liquéfie. On entoure le vase R, d'un récipient M, plein de glace ou d'un mélange réfrigérant, et l'on refroidit le corps de pompe, que le mouvement rapide du piston chauffe considérablement, à l'aide d'un courant d'eau froide, qui circule dans le manchon M' qui l'entoure (fig. 31).



FIG. 31.

*Secondes expériences de Faraday.* — Dans un second mémoire, publié en 1845, Faraday, en faisant agir simultanément le froid et l'augmentation de pression, étendit de beaucoup les résultats qu'il avait obtenus à l'aide de la pression seule. Les inductions qu'on pouvait tirer des expériences [de Cagniard de Latour, et la simplicité apparente de la constitution moléculaire des gaz, lui avaient fait concevoir l'espérance d'obtenir l'azote, l'oxygène et l'hydrogène à l'état liquide, et ce dernier, peut-être, à l'état métallique. Il commença par refroidir d'une manière plus ou moins énergique la seconde branche (fig. 28) de ses tubes en V; il opéra ensuite, en comprimant directement des gaz préparés à l'avance. Dans ce cas, il se servait, pour obtenir la pression, de deux pompes à air; la première était réunie à la seconde par un conduit permettant d'y refouler les gaz à 15 ou 20 atmosphères; la seconde les comprimait à son tour, sous une pression bien plus considérable, dans le récipient destiné à les recevoir en

dernier lieu. Pour les dessécher, on les faisait passer dans des tubes épais, enveloppés d'un mélange de glace et de sel à la température de 32 degrés Fahrenheit, tubes dans les premières parties desquels l'eau se condensait. Les appareils destinés à recueillir les gaz liquéfiés étaient des tubes de verre vert à bouteille, de  $\frac{1}{6}$  à  $\frac{1}{4}$  de pouce (4<sup>mm</sup>,5 à 6<sup>mm</sup>,7) de diamètre, et de  $\frac{1}{40}$  à  $\frac{1}{30}$  de pouce (0<sup>mm</sup>,7 à 0<sup>mm</sup>,9) d'épaisseur; les uns, munis d'une simple courbure qui permettait de plonger leur extrémité dans un mélange réfrigérant; les autres, disposés en siphon renversé, de manière à pouvoir, au besoin, être refroidis dans leur partie courbe. Le refroidissement était produit à l'aide du mélange dit de Thilorier, d'acide carbonique solide et d'éther, tantôt à l'air libre, tantôt évaporé dans le vide, de manière à obtenir, dans ce dernier cas, des températures voisines de — 110 degrés. Faraday liquéfia ainsi presque tous les gaz connus, et en solidifia un bon nombre voici les principaux résultats qu'il obtint; à cette température;

Le gaz oléfiant devient un beau liquide clair, incolore, transparent;

Les acides iodhydrique et bromhydrique, des liquides qui se solidifient en une masse fissurée très semblable à de la glace;



Le fluorure de silicium, un liquide transparent et incolore, mobile comme de l'éther claud ; sa pression, à cette basse température, est égale à 9 atmosphères, et il ne donne aucun signe de solidification.

L'acide chlorhydrique se liquéfie aisément, mais ne se solidifie pas. La pression de sa vapeur est voisine de celle de l'atmosphère.

L'hydrogène sulfuré donne une masse blanche transparente, cristalline, semblable à du camphre ou à du nitrate d'ammoniaque fondu.

L'acide carbonique n'est pas plus volatil que l'eau à 30 degrés, il forme une masse solide, transparente comme le cristal ;

L'acide hypochloreux, une substance cristalline rouge orangé et très friable ;

L'hydrogène phosphoré, un liquide transparent, incolore, ne se solidifiant pas, et redevenant immédiatement gazeux dès que la pression ne se fait plus sentir.

Le protoxyde d'azote devient un beau corps cristallin, incolore, dont la tension de vapeur est inférieure à la pression atmosphérique ;

L'ammoniaque, une substance solide, blanche, cristalline, transparente, plus lourde que l'ammoniaque liquide, et ne présentant qu'une très faible tension ;

L'hydrogène arsénié et le chlore, des liquides qui ne se solidifient pas.

L'acide sulfureux et le cyanogène gèlent presque immédiatement.

Les seuls gaz qui résistèrent à — 110 degrés furent :

L'azote et le bioxyde d'azote, sous la pression de 50 atmosphères ;

L'oxyde de carbone, sous la pression de 40 atmosphères ;

L'oxygène, sous 58,5 atmosphères ;

Le gaz d'éclairage, sous 32 atmosphères ;

L'hydrogène, sous la pression de 27 atmosphères.

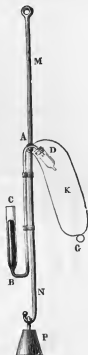


Fig. 32.

*Expériences d'Aimé.* — Deux années auparavant, en 1843, Aimé avait essayé de réduire ces derniers gaz à la forme liquide, en utilisant la pression seule et modifiant un mode d'expérimentation antérieurement employé par Perkins. Son appareil (fig 32) se composait d'un tube de verre A, long de 40 centimètres, capillaire et deux fois recourbé ; en B, il est soudé à un tube BC, de 15 centimètres de long sur 1 de diamètre intérieur ; en D, il pénètre dans un petit tube D, ouvert aux deux extrémités et attaché au tube AB par un fil (et non par un bouchon, comme la figure l'indique par erreur) ; le tube D et l'extrémité A pénètrent à l'intérieur d'une vessie K, nouée auprès de la courbure A ; elle contient le gaz à comprimer, et porte à sa partie inférieure un petit poids G. Le volume du tube D est d'environ 5 centimètres cubes, celui de la vessie d'à peu près 2 litres, et le système est attaché à une tige de fer MN munie d'un poids P. On laisse tout l'appareil, fixé à une corde, descendre dans la mer ; le gaz est comprimé et ne peut s'échapper, car il est retenu par une colonne de mercure

contenue dans le tube BC, et qui supporte, elle aussi, la pression de l'eau placée au-dessus. Quand le volume de la vessie et du gaz qu'elle renferme ont beaucoup diminué par l'effet de la compression, le poids G, par la tension qu'il exerce sur la vessie, sollicite le gaz à aller en D; tant que son volume est supérieur à celui du tube D, la colonne de mercure reste dans BC, mais s'il devient inférieur, le mercure remontera dans le tube A, ira se déverser en D, puis tombera de là dans la vessie, et la quantité que l'on y trouvera indiquera quel était le volume du gaz. En opérant à 47 atmosphères, sur l'éthylène, le bioxyde d'azote, l'azote, l'hydrogène, l'oxyde de carbone et l'oxygène, ce dernier seul diminuait suffisamment de volume pour permettre l'arrivée du mercure dans la vessie. A 88 atmosphères, l'oxygène et l'éthylène laissèrent pénétrer du mercure; le bioxyde d'azote à 121 atmosphères; l'oxyde de carbone à 165; l'azote et l'hydrogène n'étaient pas liquéfiés par cette pression. Toutefois, ces expériences présentaient de nombreuses causes d'erreur, particulièrement en ce qui concernait l'oxygène, elles furent reprises avec un appareil modifié.



Fig. 33.

Les gaz étaient alors enfermés dans un gros thermomètre (fig. 33), dont le réservoir DC, est long de 20 centimètres et large de 2; l'extrémité D porte une ouverture capillaire, l'autre, CB, est étirée en une pointe qui pénètre dans un petit tube supérieur BA, presque jusqu'à l'extrémité A. Le système est plongé dans une éprouvette remplie de mercure, et le tout fixé à une tringle MN munie d'un poids P, peut être descendu dans la mer. La pression que l'eau exerce sur le mercure de l'éprouvette le fait monter dans le réservoir CD, et si la condensation du gaz est suffisante, le métal déverse par l'orifice a, dans le tube AB; la différence entre la capacité de celui-ci et le volume du mercure déversé, donne l'espace minimum qui a été occupé par le gaz. Sous la pression de 83 atmosphères, le volume de l'oxygène s'était réduit dans le rapport de 90 à 1; à 124 atmosphères, l'éthylène liquéfié avait le sien réduit dans le rapport de 356 à 1, ce qui donnait 0,44 pour la densité du liquide rapportée à celle de l'eau; le bioxyde d'azote s'était comprimé dans le rapport de 251 à 1 sous 165 atmosphères, ce qui, en le supposant liquéfié, donnait 0,33 pour la densité du liquide à cette pression; sous 165 atmosphères, le volume de l'oxygène avait diminué de 160

à 1; celui de l'oxyde de carbone de 180 à 1; celui du fluorure de silicium de 350 à 1 sous la pression de 150 atmosphères, ce qui donnait 1,6 pour densité du liquide; l'hydrogène et l'azote n'avaient pas été liquéfiés sous la pression de 220 atmosphères. Il faut remarquer que les résultats relatifs à l'oxygène sont inconstants et contradictoires, nous savons aujourd'hui que ce gaz comprimé attaque rapidement le mercure.

**Expériences récentes.** — *Recherches de M. Berthelot.* — En 1850, M. Berthelot indiqua un moyen commode de liquéfier les gaz par l'emploi de la pression seule, et de produire, sans danger aucun, des pressions n'ayant d'autres limites que celles de la résistance des vases dans lesquels on les produit. Ce

savant prend des tubes de verre dont les parois sont très épaisses relativement au diamètre de leur canal intérieur, les ferme par un bout, puis les remplit de mercure sec, pur et privé d'air; un tube, ainsi préparé, doit être tout d'abord effilé à son extrémité ouverte, de manière à obtenir une portion capillaire, mais dans la confection de laquelle on a bien soin de ne pas diminuer le rapport qui existe entre l'épaisseur des parois de verre et le diamètre du canal intérieur. On plonge l'appareil dans un bain d'eau, la pointe effilée ouverte étant engagée dans un tube qui amène un courant du gaz à comprimer; on porte le bain d'eau à 50 degrés environ, le mercure se dilate et sort en partie; on refroidit ensuite le tube graduellement jusqu'à zéro, le mercure se contracte et du gaz pénètre; enfin on ferme la partie effilée à la lampe, en ayant soin de ne pas diminuer son épaisseur. Cela fait, on replace le tube dans le bain, que l'on chauffe lentement, d'abord à 50 degrés, puis au-dessus; le mercure se dilatant comprime de plus en plus les gaz dans la portion capillaire, et peut amener ainsi la liquéfaction de certains d'entre eux. Ces expériences ne présentent d'ailleurs aucun danger, si l'on a pris, en effilant les tubes, les précautions recommandées; s'il y a rupture, les tubes se fendent toujours dans la partie large remplie de mercure, et cela sans projection ni explosion. Ces opérations peuvent se faire aisément, et l'on peut même remplacer, au besoin, le mercure par de l'acide sulfurique; il est facile de montrer ainsi, en petit, la liquéfaction des gaz, et même de projeter sur un écran, à l'aide d'une lentille et d'un éclairage convenables, l'image agrandie du tube et du liquide qu'il renferme.

Dans les expériences de M. Berthelot, l'acide carbonique s'est liquéfié sans difficulté; l'appareil ayant été rempli de mercure à 50 degrés, le tube à bioxyde d'azote se fendit à 60 degrés, ceux d'oxygène et d'oxyde de carbone à 70 degrés, sans présenter de traces de liquéfaction; l'oxygène avait supporté une pression d'environ 780 atmosphères.

*Insuffisance de l'augmentation de pression pour liquéfier les gaz dits permanents.* — Ainsi, dans toutes ces expériences, les gaz oxygène, hydrogène, azote, oxyde de carbone et bioxyde d'azote, ont conservé l'état gazeux, quoique soumis à des pressions énormes. Les résultats négatifs de ces recherches portaient à conclure, qu'il n'était guère probable qu'une augmentation, même considérable de pression, puisse à elle seule conduire au but désiré.

Cagniard de Latour avait montré que, dans des conditions déterminées de température et de pression, un liquide peut devenir un gaz transparent presque sans changer de volume. Faraday avait remarqué qu'à cette température ou à une autre supérieure, il était bien peu vraisemblable qu'aucune augmentation de pression, à moins d'atteindre une valeur énorme, puisse jamais liquéfier le gaz. Il admettait que la température de — 110 degrés était probablement, en ce qui concernait l'hydrogène, supérieure à ce degré, que peut-être même, pour l'oxygène et l'azote, il en était encore de même, et que, par suite, il ne fallait pas s'attendre à ce qu'aucune pression fasse perdre à ces corps l'état gazeux, à moins de lui adjoindre un froid bien plus intense que la température de — 110 degrés.

D'autre part, ses expériences l'avaient conduit à penser que, plus un corps

est volatil, plus est grande la rapidité avec laquelle la chaleur augmente la force élastique de sa vapeur, en partant d'un point de départ commun à tous les corps mis en expérience, et que les accroissements de force élastique dus à une même élévation de température sont proportionnels à la volatilité des corps. Tout en admettant qu'il est bien peu probable que cette loi puisse s'appliquer quand les corps sont sur le point de prendre l'état indiqué par Cagniard de Latour, il concluait que, si pour faire passer la tension de l'acide carbonique, par exemple, de 2 à 1 atmosphère, il suffit d'abaisser sa température d'un nombre de degrés égal à la moitié environ de celui dont il faut refroidir l'acide sulfureux pour produire le même effet, on peut s'attendre à ce qu'il suffira d'un abaissement de température moindre, pour produire le même résultat avec l'azote et l'hydrogène. Ainsi en combinant l'action d'une température excessivement basse, avec celle d'une pression très élevée, on peut s'attendre à voir ces deux corps se liquéfier ou se solidifier.

M. Berthelot, de son côté, concluait que, si l'insuccès de sa méthode, relativement aux gaz permanents, se continuait dans de nouvelles expériences, il fallait admettre, avec Faraday, que la pression seule est impuissante, *dans certaines conditions de température*, à produire la liquéfaction. Il indiquait, comme moyen de résoudre la question, les expériences suivantes : introduire des gaz déjà liquéfiés dans la partie capillaire de son appareil, le fermer, puis élever la température jusqu'à disparition totale du liquide dans un espace plus ou moins resserré. En dilatant alors le mercure pour diminuer cet espace, il arriverait, ou bien que le gaz serait ramené à un volume plus petit que celui du liquide, ou bien, ce qui semble plus probable, qu'au voisinage du point où la densité du gaz devient égale à celle du liquide, la pression croîtrait avec une rapidité extrême, la densité, qui en est fonction, variant comme l'ordonnée d'une courbe qui tend vers son asymptote.

*Expériences de Drion.* — On voit que, dans ces conceptions théoriques, les expériences de Cagniard de Latour et les déductions qu'on en peut tirer présentent un intérêt capital. En 1859, M. Drion reprenant ces recherches a suivi avec attention le moment où l'on voit disparaître la surface de séparation du liquide et de la vapeur ; il opéra sur des substances telles que l'acide sulfureux, l'éther éthylchlorhydrique, etc., ce dernier, en particulier, se transforme totalement en vapeur vers 170 degrés ; à ce moment, on voit la surface du liquide remplacée par une couche nébuleuse, indécise, et privée de pouvoir réflecteur ; elle augmente d'épaisseur dans les deux sens, par en haut et par en bas, en devenant de moins en moins apparente, et bientôt le tube paraît entièrement vide ; les autres gaz condensés se comportent de même. L'expérience est facile à réaliser aujourd'hui avec un petit appareil qui est un simple tube de verre scellé, et rempli à demi d'acide carbonique liquéfié ; il suffit de le chauffer avec la main pour voir apparaître d'abord cette sorte de région nuageuse et ondulante qui sépare le liquide de sa vapeur ; bientôt tout le premier disparaît, et le tube reste rempli d'une matière invisible qui occupe le double du volume du liquide. Est-on là en présence d'une vapeur ou d'un liquide ? Les recherches de M. Andrews sont venues élucider la question, et montrer en même temps pour

quelle raison, les gaz dits permanents avaient, dans toutes les expériences précitées, résisté à la liquéfaction. Ses études rattachent, en effet, les propriétés de gaz qui n'avaient pas été liquéfiés, à celles des liquides qui se réduisent totalement en vapeur, sans presque changer de volume.

*Expériences de M. Andrews.* — Dans ses premières recherches (1861), M. Andrews montra que, dans le mélange d'acide carbonique solide et d'éther, les cinq gaz, oxygène, hydrogène, azote, oxyde de carbone et bioxyde d'azote, ne présentent aucune trace de liquéfaction, lors même que leur volume est réduit à  $\frac{1}{500}$  de sa valeur primitive. Il établit,

deux ans après (1863), que si on liquéfie partiellement, et par la pression seule, une masse donnée d'acide carbonique, puis qu'en même temps on élève lentement sa température jusqu'à 31°,1 (88° Fahrenheit), la surface de démarcation entre le liquide et le gaz s'efface peu à peu, perd sa courbure, puis enfin disparaît. L'intérieur du tube se trouve alors rempli par une matière fluide, homogène, qui, lorsque la pression diminue brusquement, ou quand la température s'abaisse peu à peu, présente des stries mobiles et onduyantes qui traversent toute la masse. A des températures supérieures à 31 degrés, il n'a pu obtenir aucune liquéfaction visible de l'acide carbonique, c'est-à-dire sa séparation en deux formes distinctes (liquide et vapeur) de la matière, même avec des pressions de 300 à 400 atmosphères. Le protoxyde d'azote le conduisit à des résultats tout à fait analogues.

Ces expériences, continuées avec le plus grand soin, furent l'objet d'un très important travail dont les résultats furent publiés en 1870.

L'appareil à comprimer les gaz (fig. 34) est formé d'un tube de verre AB à parois très épaisses, presque capillaire sur une moitié de sa longueur et présentant, dans l'autre moitié, un diamètre à peu près double de celui de la portion capillaire; cette dernière est fermée à son extrémité, l'autre bout est librement ouvert. Ce tube, calibré et jaugé avec soin, contient le gaz sur lequel on veut opérer, et du mercure qui limite l'espace occupé par le gaz. Le tube est solidement mastiqué dans une armature métallique CMN qui s'adapte, à l'aide de boulons, à l'une des extrémités E d'un cylindre en cuivre EF, à parois épaisses et très résistantes; l'autre extrémité F porte une armature semblable D, dans laquelle passe une vis V, portant une tige métallique qui peut ainsi monter et descendre à l'intérieur du cylindre, rempli d'eau. En enfonçant plus ou moins la tige à l'aide de la vis qui la commande, on comprime l'eau, par suite, le mercure et le gaz, et

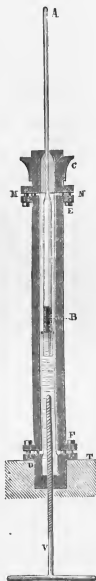


FIG. 34.

l'on peut atteindre des pressions de plus en plus fortes. Une disposition particulière permet de maintenir à température constante, à l'aide d'un courant d'eau, la partie du tube capillaire qui sort de l'armature, de sorte que l'on peut facilement comparer entre eux deux tubes identiques, l'un plein d'air, l'autre contenant le gaz à étudier, sous la même pression, et à des températures soit égales entre elles, soit différentes. Il faut tout d'abord exercer une pression d'environ 40 atmosphères pour que le mercure arrive jusqu'à la partie capillaire du tube calibré.

Dans ces expériences, les températures furent toujours comprises entre 13 et 48 degrés. Pour faire les mesures, on évaluait : 1° les températures de l'air et de l'acide carbonique ; 2° la fraction  $\frac{1}{n}$  représentant le rapport qui existe entre les volumes occupés par l'air, avant la compression, et après ; 3° la fraction correspondante pour l'acide carbonique ; 4° enfin, le nombre  $v$  de volumes que 17 000 volumes d'acide carbonique à zéro, occuperaient à la température de l'expérience, sous la pression indiquée par le tube à air ; de plus, les phénomènes étaient représentés graphiquement par des courbes, construites en prenant pour abscisses les pressions évaluées en atmosphères, et, pour ordonnées, le nombre  $v$ . La présence d'une très petite quantité d'air dans l'acide carbonique faisait que la pression qui, théoriquement, n'aurait pas dû varier pendant tout le cours de la liquéfaction du gaz, augmentait en réalité un peu ; du reste, cet air trouble le changement d'état d'une manière marquée, quand presque tout l'acide carbonique étant liquéfié, celui qui reste non condensé n'occupe qu'un très petit volume par rapport à celui de l'air ; si l'acide carbonique était pur, la courbe qui, à 13°, 1, représente la descente de l'état gazeux à l'état liquide, serait sans doute dans toute sa longueur une ligne droite parallèle aux lignes d'égale pression. Voici quelques résultats relatifs à la compressibilité de l'acide carbonique

T	P en atmosphères.	$\left(\frac{v}{v_0}\right)$
		rapport du vol. de CO <sup>2</sup> comprimé à T°, à son volume à zéro, sous 1 atm.
6°,7	13,22	0,07143
	20,10	0,04456
	24,81	0,03462
	31,06	0,02589
	40,11	0,01754
63°,7	16,96	0,06931
	54,33	0,01871
	106,88	0,00665
	145,54	0,00278
	222,92	0,00277
100°	16,80	0,07914
	53,81	0,02278
	105,69	0,01001
	145,44	0,00625
	223,57	0,00359

La figure ci-contre (fig. 35) représente, d'après M. Andrews, quelques-unes des courbes construites comme on l'a dit plus haut ; on voit que les formes de celles

qui correspondent à  $13^{\circ},1$  et à  $21^{\circ},5$  sont tout à fait comparables entre elles; à  $13^{\circ},1$  sous la pression de 49 atmosphères, le volume occupé par l'acide carbonique n'est plus guère que les  $\frac{3}{5}$  du volume qu'occuperait un gaz parfait dans les mêmes circonstances.

La courbe qui représente les expériences faites à  $31^{\circ},1$ , correspond à  $0^{\circ},2$  au-dessus de la température maximum à laquelle l'acide carbonique peut, sous l'influence de la pression seule, prendre visiblement la forme d'un liquide (la moyenne de trois expériences concordantes a donné  $30^{\circ},92$  comme valeur de ce maximum); dès que la température est supérieure, même de quelques degrés, à cette valeur limite que M. Andrews a appelée *température critique* ou *point critique*, on n'observe jamais la séparation de l'acide carbonique en deux formes distinctes de la matière, même lorsque le gaz est réduit à un volume auquel on pourrait s'attendre à le voir liquéfié. Si l'on fait varier la pression et la tempéra-

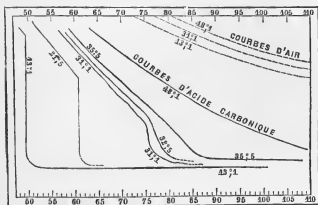


FIG. 35.

ture, en ayant soin que celle-ci reste voisine de  $30^{\circ},92$  mais toujours supérieure à cette limite, les grands changements de densité que la substance éprouve près de ce point critique, produisent ces mouvements ondulatoires que nous avons déjà signalés, et qui ressemblent beaucoup, mais sous une forme exagérée, à ce que l'on voit quand, après avoir superposé deux liquides de densités différentes, on les mélange lentement en agitant le vase qui les contient. Il est facile de régler la pression de telle manière que le tube dans lequel on opère soit à demi rempli de vapeur, à demi de liquide condensé. Si l'on abaisse la température au-dessous du point critique, la séparation du liquide et du gaz devient facile à distinguer sous la forme d'une surface de démarcation, que l'on aperçoit bien, surtout en regardant une ligne verticale quelconque placée derrière le tube, ligne qui change de position quand on la regarde par réflexion sur cette surface. Au-dessus de  $30^{\circ},92$  on ne voit aucun de ces phénomènes, et l'observation la plus attentive ne peut faire découvrir la moindre hétérogénéité dans la matière qui remplit le tube.

La courbe des expériences à  $31^{\circ},1$  nous montre que le volume de l'acide carbonique diminue assez régulièrement jusqu'à 73 atmosphères, mais plus vite que

la loi de Mariotte ne l'indiquerait ; à ce moment la diminution du volume devient très rapide, et quand la pression augmente de 73 à 75 atmosphères, il se réduit de moitié. Au-dessus de 75 atmosphères l'influence de la pression devient faible, le volume du gaz est déjà très voisin de celui qu'il occuperait à la température de l'expérience s'il était liquide, mais on n'aperçoit rien dans le tube, qui puisse faire admettre que la matière qu'il renferme y est sous deux états distincts. A 48°,4 la descente plus ou moins brusque du volume a complètement disparu, la courbe se rapproche par sa forme de celle qui représenterait les variations de volume d'un gaz parfait ; toutefois la contraction est plus grande que ne l'indiquerait la loi de Mariotte, et quand la pression atteint 109 atmosphères, l'acide carbonique s'approche rapidement du volume qu'il occuperait s'il était liquide et à la même température. A mesure que l'on opère à des degrés de plus en plus élevés de l'échelle thermométrique, la courbe se rapproche plus complètement de celle qui figure les changements de volume d'un gaz parfait, dans les mêmes conditions.

L'acide carbonique peut donc passer sans solution de continuité, de ce qui est regardé par tout le monde comme l'état gazeux, à ce qui est universellement reconnu comme l'état liquide. Au-dessus de 31 degrés on peut, par exemple, comprimer graduellement ce gaz jusqu'à 150 atmosphères, sans qu'il y ait nulle part diminution instantanée de volume ; si, une fois cette pression établie, on laisse l'appareil revenir à la température ordinaire, on n'observe aucun phénomène discontinu, mais on commence l'expérience avec un gaz, et par une série de changements gradués, continus, on la termine avec un liquide. On peut du reste opérer simultanément la compression et le refroidissement du gaz, à la condition que si l'on opère à 31 degrés, la pression ne descende pas au-dessous de 76 atmosphères.

Les phénomènes que nous venons de décrire avec quelques détails comme propres à l'acide carbonique, se reproduisent dans tous les corps que l'on peut aisément obtenir sous la forme de liquides et de gaz, tels que le protoxyde d'azote, l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque, le sulfure de carbone, l'éther, etc. : tous présentent des points critiques qui correspondent à des valeurs déterminées de pression et de température, et l'on observe, avec eux aussi, des changements rapides de volume, accompagnés de mouvements ondulatoires, quand on fait varier la pression et la température autour du voisinage du point critique, qui, pour quelques-uns de ces corps, est supérieur à 100 degrés.

*Expériences de M. Cailletet.* — Il résulte donc de ces recherches, qu'il existe pour tout gaz un *point critique de température*, au-dessus duquel il ne peut être ramené à l'état liquide par aucune pression si grande qu'elle soit. En tenant compte de cette donnée importante, M. Cailletet, réunissant l'effet d'une pression considérable à celui d'un très grand abaissement de température, est arrivé à faire prendre l'état liquide aux cinq gaz qui, dans les expériences antérieures, étaient restés permanents.

Son appareil (fig. 36) se compose d'une éprouvette B en acier, assez épaisse pour résister à des pressions de plus de 1000 atmosphères, et dont l'intérieur communique par un tube métallique flexible TU avec l'appareil de compression.



La partie supérieure de l'éprouvette est munie d'un pas de vis sur lequel on a adapté à l'aide de l'écrou S le réservoir de verre T qui contient le gaz sur lequel on expérimente; ce réservoir est formé d'un tube épais et étroit, soudé à une partie large, qui plonge dans le mercure dont l'éprouvette d'acier est remplie. Comme cette portion large est soumise à l'intérieur et à l'extérieur à la même

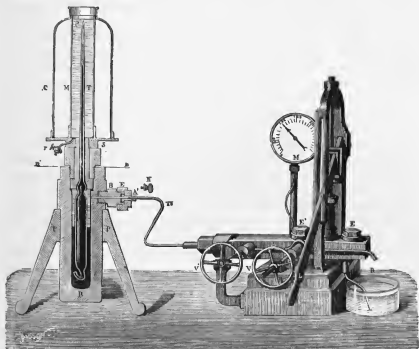


FIG. 36.

pression, on peut lui donner des dimensions considérables malgré les hautes pressions qu'elle aura à supporter, au contraire, le tube étroit doit être très résistant, car, plongé dans l'atmosphère il ne supportera qu'en dedans la pression qui déterminera la liquéfaction des gaz. Un manchon de verre M monté sur un support S enveloppe ce tube, il peut contenir, soit un mélange réfrigérant, soit



FIG. 37.

un bain liquide, à une température déterminée. — Pour remplir le tube TT de gaz, on commence par y introduire un globule G de mercure (fig. 37), et par un caoutchouc adapté à la partie courbe H, on fait arriver un courant de gaz pur et sec, en maintenant le réservoir horizontal et la pointe effilée P ouverte; quand l'air a été chassé, on arrête le courant gazeux et l'on ferme P d'un coup de chalumeau. On adapte la pièce A sur le réservoir métallique rempli de mer-

cure sec, puis à l'aide de la pompe de compression on refoule de l'eau dans le tube TU. L'appareil de compression est une pompe à piston plongeur mû par un levier L, et qui peut donner facilement 300 atmosphères; si l'on veut dépasser ces pressions, on se sert, au lieu du levier, du volant V, qui commande une vis à piston plongeur, on peut atteindre ainsi 500 atmosphères, les soupapes sont en B, B'; le volant V' sert à supprimer brusquement la pression, qui est mesurée par un manomètre métallique M.

L'eau puisée dans le réservoir R est injectée par la pompe dans le tube TU, et elle fait monter le mercure dans le réservoir de verre. Le gaz comprimé se condense dans le tube capillaire, ce qui permet de suivre facilement toutes les phases de l'expérience. Lorsque les tubes se brisent, leurs débris ne sont projetés qu'à de faibles distances, à cause de la petitesse de la masse de gaz comprimé, comparée à celle du tube et du mercure; du reste, une cloche C recouvre l'appareil, ce qui a en outre l'avantage d'empêcher le dépôt de givre quand le cylindre P contient un mélange réfrigérant.

Lorsque l'appareil est en pression, si on l'abandonne à lui-même, les soupapes, pistons, etc., étant une cause certaine de déperdition d'eau comprimée,

la pression baisse peu à peu dans le tube T. Pour la conserver pendant un temps très long, M. Cailletet place sur le tube TU de communication, un robinet qui permet de séparer complètement le réservoir B de la pompe de compression. Ce robinet consiste essentiellement (fig. 38) en une tige d'acier à vis, terminée d'un côté par un petit volant A, de l'autre par un cône venant s'appuyer sur une pièce creuse qui lui correspond et travaillée avec le plus grand soin. Un écrou à vis C relie le corps du robinet

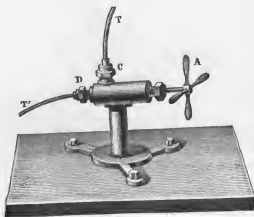


FIG. 38.

à la pompe par un tube T, et une seconde pièce semblable D le fait communiquer avec le réservoir B par le tube de cuivre T'. On donne la pression avec la pompe, puis on opère le serrage du robinet au moyen du volant A de manière à intercepter totalement la communication entre les deux tubes T et T'. On peut ainsi conserver pendant très longtemps une pression constante dans le tube où se fait l'expérience.

L'acétylène fut le premier des gaz que M. Cailletet vit se condenser dans son appareil (5 novembre 1877). Quand on le comprime à la température de 18 degrés, sous 83 atmosphères, on voit de nombreuses gouttelettes se former et couler contre les parois intérieures du tube. En réduisant la pression de quelques atmosphères, le liquide se résout subitement en gaz et le tube se remplit pendant un instant d'un épais brouillard.

L'acétylène liquide est incolore, extrêmement mobile ; il paraît être très réfringent, il est bien plus léger que l'eau, dans laquelle il se dissout en forte proportion. Il dissout la paraffine et les matières grasses.

Lorsqu'on refroidit à zéro l'acétylène liquide en présence de l'eau et de l'huile de lin, il se forme un composé blanc, neigeux, qui se détruit en dégageant de nombreuses bulles de gaz, lorsqu'on le chauffe légèrement ou qu'on abaisse la pression.

L'acétylène se liquéfie aux pressions suivantes :

A + 1°	sous	48 atmosphères.
2,5	—	50 —
10	—	63 —
18	—	83 —
25	—	94 —
34	—	103 —

L'hydrure d'éthylène se liquéfie sous environ 46 atmosphères, à la température de + 4 degrés ; sa liquéfaction semble donc se produire à une pression un peu moins élevée que celle de l'acétylène.

Le bioxyde d'azote fut liquéfié le 24 novembre, en le comprimant à — 11 degrés sous la pression de 104 atmosphères ; au contraire, soumis à 270 atmosphères mais à + 8 degrés il conservait l'état gazeux. Il en résultait immédiatement que son point critique était compris entre + 8 et — 11 degrés, et cela permettait à M. Berthelot de prédire que l'oxygène et l'oxyde de carbone ne résisteraient pas longtemps aux procédés nouveaux employés par M. Cailletet avec tant de bonheur. Ce savant réalisait en effet cette condensation dès le 2 décembre 1877. Les deux gaz refroidis à — 29 degrés sous une pression de 300 atmosphères ne changèrent pas d'état ; mais en s'appuyant sur ce fait que la brusque détente d'un gaz ou d'une vapeur comprimés s'accompagne nécessairement d'un refroidissement considérable, principe qui n'avait pas encore été appliqué, M. Cailletet, supprimant brusquement la pression dans son appareil, ce qui, d'après les calculs de Poisson, devait produire un abaissement de température d'au moins 200 degrés au-dessous du point de départ, vit apparaître immédiatement dans le tube un brouillard intense, produit par la solidification de l'oxygène et de l'oxyde de carbone. Avec l'oxygène ce brouillard se produit même à la température ordinaire, pourvu qu'on laisse au gaz le temps de perdre la chaleur qu'il acquiert par le fait seul de la compression.

Ces expériences, suite nécessaire et prévue des recherches de ce savant sur l'acétylène et le bioxyde d'azote, se terminèrent le 30 décembre 1877 par la condensation de l'azote, de l'hydrogène et de l'air.

Le jour même où ces découvertes étaient communiquées à l'Académie des sciences, M. R. Pictet, à la suite d'une série d'expériences tout à fait indépendantes de celles de M. Cailletet, effectuées à l'aide de méthodes et d'appareils qu'il avait imaginés, et sans avoir aucune connaissance des travaux du savant français, annonçait de son côté, que le 22 décembre 1877, et après cinq ans de recherches, il venait d'arriver à liquéfier l'oxygène à — 140 degrés sous la pression de 320 atmosphères ; ce résultat avait été obtenu par le développement d'une méthode de production des basses températures, dont le principe est dû à MM. Drion et Loir.

*Expériences de MM. Drion et Loir.* — Ces savants étaient parvenus à liquéfier l'acide carbonique à la pression ordinaire, en le faisant passer dans un tube en U plongé au sein d'une masse d'ammoniaque liquide. Celle-ci communiquant avec une machine pneumatique, peut être rapidement évaporée dans le vide, elle commence à bouillir à  $-34$  degrés; mais bientôt elle se refroidit jusqu'à  $-90$ , température suffisante pour liquéfier l'acide carbonique sous la pression de 760 millimètres. Quand on opère sous 3 ou 4 atmosphères, l'opération est bien plus facile, et l'acide carbonique se solidifie alors en une masse incolore, ayant l'aspect de la glace, et qui se divise aisément en gros cristaux d'apparence cubique, de 2 à 3 millimètres de côté. L'ammoniaque liquide s'obtient d'ailleurs par le même procédé, en faisant arriver le gaz dans un tube enveloppé d'acide sulfureux liquide qui, évaporé dans le vide, donne une température de  $-50$  degrés; enfin l'acide sulfureux se condense lui-même dans un vase enveloppé d'éther, à travers lequel on insuffle un courant d'air sec. L'éther atteint au bout de quelques minutes la température de  $-30$  degrés.

*Expériences de M. Pictet.* — M. Pictet se sert de l'évaporation de l'acide sulfureux dans le vide; l'abaissement de température qui en résulte sert à liquéfier de l'acide carbonique, et celui-ci évaporé dans le vide donne à son tour un froid considérable, que l'on utilise pour la condensation des gaz permanents.

Son appareil (fig. 39) se compose d'un système de deux pompes A, B, aspirantes et foulantes, assemblées à la manière dite *compound*, de telle sorte que l'une aspire dans l'autre; elles agissent sur de l'acide sulfureux anhydre contenu dans le réservoir annulaire C, où la pression est telle, que cet acide s'y évapore à  $-65$ , et même à  $-73$  degrés. L'acide sulfureux refoulé par les pompes, est dirigé dans un condenseur D refroidi par de l'eau froide, il s'y liquéfie à  $+25$  degrés sous la pression de 2,75 atmosphères, et retourne à mesure au récipient C, par le tuyau *d*.

Deux autres groupes E, F, de pompes identiques aux précédentes, agissent sur de l'acide carbonique enfermé dans le récipient annulaire H, où la pression est telle que l'évaporation s'effectue à  $-140$  degrés; l'acide carbonique refoulé par les pompes va au condenseur K, enveloppé d'acide sulfureux à  $-65$  degrés; il s'y liquéfie sous la pression de 5 atmosphères et retourne en H au fur et à mesure par le tube *k*.

L est une cornue en fer forgé pouvant résister à une pression de 500 atmosphères, elle contient du chlorate de potasse et on la chauffe de manière à dégager de l'oxygène pur; son intérieur est mis en relation par une tubulure avec un tube incliné en verre M, très épais, de 1 mètre de long, et enveloppé par le récipient H porté à  $-140$  degrés. Un bouchon à vis N permet de découvrir l'orifice P qui communique avec l'atmosphère. Après un fonctionnement de plusieurs heures, des quatre pompes actionnées par une machine à vapeur de quinze chevaux, quand tout l'oxygène a été dégagé par la décomposition du chlorate de potasse, sa pression en M est de 320 atmosphères et sa température  $-140^{\circ}$ . Si à ce moment on découvre subitement l'orifice P, l'oxygène s'échappe avec violence, en produisant une détente et une absorption de chaleur telles, qu'une partie du gaz apparaît liquéfié dans le tube de verre et jaillit par l'orifice sous la forme d'un jet liquide, lorsqu'on incline l'appareil; la quantité d'oxygène liqué-

fié, contenue dans le tube de 1 mètre de long sur 0<sup>m</sup>,01 de diamètre intérieur, en occupait un peu plus du tiers, et sortait sous la forme d'un jet liquide par l'orifice P.

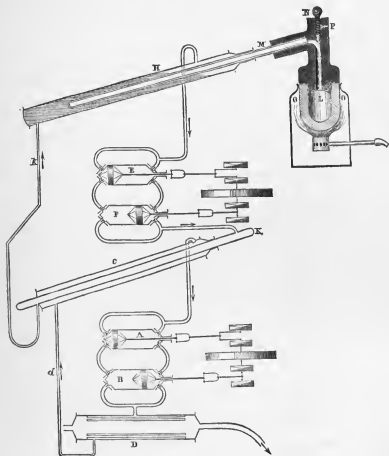


FIG. 30.

*Expériences sur l'azote et l'hydrogène.* — Restaient l'azote et l'hydrogène; ce dernier, refroidi à — 28 degrés sous la pression de 300 atmosphères, et brusquement détendu, n'avait d'abord pas donné trace de brouillard dans l'appareil de M. Cailletet; ce savant arriva cependant, le 30 décembre 1877, à condenser ces deux corps. L'azote comprimé à 200 atmosphères et à 13 degrés, puis détendu brusquement, se condense de la manière la plus nette; il se produit d'abord une matière semblable à un liquide pulvérisé en gouttelettes d'un volume appréciable, puis celui-ci disparaît peu à peu, des parois vers le centre de ce tube, en formant à la fin une sorte de colonne verticale dirigée suivant l'axe du tube. L'air soumis le même jour à une expérience analogue se comporta de la même manière, confirmant ainsi l'exactitude des vues de Lavoisier sur la possibilité de le faire revenir à l'état de liquidité.

Quant à l'hydrogène, regardé à cause de sa faible densité et de la conformité presque complète de ses propriétés mécaniques avec celles des gaz parfaits, comme le gaz le plus incoercible, M. Cailletet a dû le comprimer à 280 atmosphères, puis la détendre brusquement, pour apercevoir un brouillard excessivement fin et subtil, suspendu dans toute la longueur du tube, et qui disparaît presque subitement.

En opérant avec son appareil sur de l'hydrogène provenant de la décomposition du formiate de potasse par la potasse caustique, et remplaçant l'acide carbonique par du protoxyde d'azote liquéfié, M. R. Pictet a condensé l'hydrogène à — 140 degrés sous la pression de 650 atmosphères; en ouvrant l'orifice, le gaz liquéfié s'échappe et se solidifie par évaporation; le jet fut intermittent, bleu d'acier, opaque, et en même temps on entendit sur le sol un crépitement particulier, semblable à celui d'une grenaille métallique qui tombe à terre. Le refroidissement du liquide dû à l'évaporation est énorme, aussi le jet sort d'une manière tellement intermittente, qu'il n'est pas douteux que la congélation de l'hydrogène se soit opérée dans le tube.

M. Cailletet en refroidissant le tube de son appareil avec du protoxyde d'azote liquide, a pu solidifier l'air à la pression de 310 atmosphères. M. Ogier, opérant avec le même instrument, sur de l'hydrogène silicié, a vu que ce corps reste gazeux vers 10 degrés, même sous des pressions de 200 à 300 atmosphères; à — 11 degrés il se liquéfie sous 50 atmosphères; à — 5 degrés sous 700; à — 1 degré sous 100; à zéro, il reste gazeux sous 150 et 200 atmosphères; donc on peut affirmer que son point critique est très voisin de zéro.

Ces diverses expériences, particulièrement celles de M. Cailletet, permettent donc de montrer dans un même espace transparent et limité, les gaz sous les trois formes successives de gaz comprimé, de liquide pulvérisé et de fluide en grande partie détendu; nous concluons, avec M. Berthelot, qu'on ne peut guère démontrer davantage en pareille matière, jusqu'au jour où quelque savant instruit par les découvertes actuelles, réussira à isoler dans l'état statique de liquides stables, et susceptibles d'être maintenus d'une manière permanente devant le regard, les gaz condensés pour la première fois par M. Cailletet à l'état de liquides qui ne se forment sous l'œil de l'observateur que pour s'évaporer aussitôt.

#### § 14. — PASSAGE DE L'ÉTAT GAZEUX A L'ÉTAT LIQUIDE, PAR VOIE DE DISSOLUTION.

**Action des liquides sur les gaz. — Lois de la dissolution.** — Un gaz ou une vapeur peuvent, tout aussi bien qu'un corps solide, se liquéfier à la suite de leur contact avec un liquide. Si celui-ci n'exerce sur le gaz aucune action chimique, il en dissout une certaine quantité, qui se dégage lorsqu'on élève la température. Les lois de cette dissolution ont été formulées par Dalton et Henry et sont les suivantes :

1° *L'unité de volume d'un liquide dissout à une température donnée une quantité  $p$  d'un gaz déterminé, proportionnelle à la pression  $H$  que ce gaz exerce au-dessus du liquide, une fois l'absorption effectuée.*

2° *Lorsqu'un mélange gazeux se trouve en présence d'un liquide, chaque*

*gaz se dissout comme s'il était seul, et comme s'il possédait une pression égale à celle qu'il présente dans le mélange, après l'absorption.*

Soit  $d$  le poids d'un litre du gaz considéré, à zéro sous la pression 760 : le poids  $p$  sous la pression  $H$  occupera un volume

$$v = \frac{p \cdot 760}{Hd},$$

et comme la première loi donne  $p = kH$ , on en tire

$$v = k \frac{760}{d}.$$

Le volume du gaz absorbé par l'unité de volume du liquide est donc constant quand on le mesure sous la pression finale  $H$ . Si donc  $u$  est le volume de gaz dissous par un volume  $V$  de liquide, on a  $\frac{u}{V} = \text{constante} = C$ . Cette constante porte le nom de *coefficient de solubilité* du gaz ou de *coefficient d'absorption* du liquide pour le gaz. On appellera donc coefficient de solubilité d'un gaz à une température donnée, le rapport qui existe entre le volume du gaz absorbé, mesuré sous la pression finale, et le volume du liquide absorbant. On voit que ce rapport qui varie avec la température, avec la nature du gaz et celle du liquide, est indépendant de la pression.

On peut aussi, d'après cela, définir le coefficient de solubilité : le rapport qui existe entre la pression qu'aurait le gaz dissous, s'il occupait le volume du liquide, et la pression finale du gaz non dissous après l'absorption.

*Expériences de M. Bunsen.* — M. Bunsen a repris les expériences de Dalton et Henry et vérifié les lois de la solubilité, à l'aide d'un instrument très précis auquel il donne le nom d'absorptiomètre. Il se compose (fig. 40) d'une éprouvette graduée  $e$  plus large à sa partie médiane qu'à ses extrémités, et mastiquée à la partie inférieure dans une douille portant un pas de vis, dont l'écrou est taillé dans une pièce mobile  $aa$  destinée à fermer l'instrument. Quand on fait tourner l'éprouvette graduée autour de son axe, la vis pénètre dans l'écrou et l'extrémité du tube vient s'appuyer sur une plaque de caoutchouc placée à la base de  $aa$ , et qui le ferme hermétiquement. Les deux pièces  $c$  sont deux res-

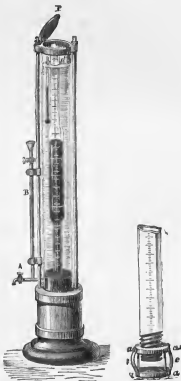


FIG. 40.

sorts d'acier destinés à glisser à frottement doux dans deux rainures verticales creusées dans les parois du pied de l'appareil, et grâce auxquels on peut déplacer l'éprouvette sans la faire tourner, tandis qu'un léger mouvement de rotation, dans un sens ou dans l'autre, permet de l'ouvrir ou de la fermer à volonté.

L'éprouvette est enfermée dans un manchon de verre muni de deux tubes à robinet, A, B, qui servent à verser du mercure dans le manchon ou à en extraire, de manière à faire varier la pression dans l'éprouvette. Le manchon est entièrement rempli d'eau à température constante; il est fermé à l'aide d'un couvercle P garni d'une plaque de caoutchouc, qui s'appuie sur la partie supérieure de l'éprouvette; ce couvercle est maintenu fermé par la vis *d*, et retient le tube gradué dans une position invariable, malgré les secousses violentes qu'on imprime à tout l'appareil pour faciliter la dissolution du gaz.

Pour faire une détermination, on commence par placer le tube gradué plein de mercure sur la cuve à mercure, et l'on y introduit du gaz dont on mesure le volume *V*, la pression *P* et la température *t*. On introduit alors un volume convenable de liquide, on ferme le tube, et on le dispose dans le manchon qui contient déjà du mercure, et que l'on remplit d'eau; on ouvre l'éprouvette de manière que la pression soit la même au dedans et au dehors, on la referme, puis on applique le couvercle P et l'on secoue fortement l'appareil; on ouvre de nouveau pour laisser rentrer du mercure, on referme puis on agite, et ainsi de suite jusqu'à ce que, lorsqu'on ouvre le tube, le volume du gaz ne diminue plus; on note alors la température de l'eau qui a dû rester la même, la hauteur barométrique, le niveau du mercure dans le tube gradué, ainsi que celui du liquide absorbant dans ce tube, et le niveau supérieur de l'eau dans le manchon. Ces données permettent de calculer le volume *u* du liquide absorbant, le volume *V*<sub>1</sub> et la pression *P*<sub>1</sub> du résidu gazeux.

En effet, on renferme un volume *V* de gaz à la pression *P*, dans un espace clos, avec un volume *u* de liquide; après l'absorption on a un volume *V*<sub>1</sub> de gaz restant sous la pression *P*<sub>1</sub>, et une quantité dissoute, qui, si la loi d'absorption est rigoureuse, devra, quand, après l'avoir retirée du liquide, on la mesurera sous la pression *P*<sub>1</sub>, occuper un volume égal à *au*, *a* étant le coefficient de solubilité; on aura donc, en vertu de la loi du mélange des gaz :

$$VP = V_1P_1 + uaP_1.$$

On tire de là :

$$a = \frac{1}{u} \left( \frac{VP}{P_1} - V_1 \right).$$

La mesure de *a* effectuée par M. Bunsen sur différents gaz lui a montré que pour des pressions voisines de l'atmosphère, les seules auxquelles il ait opéré, le coefficient *a* est indépendant de la pression, mais qu'il est une fonction de la température que l'on peut représenter par :

$$a = a_0 - Bt + Ct^2,$$

*a*<sub>0</sub> étant le coefficient de solubilité à zéro, A et B des constantes dont les valeurs sont les suivantes :



Azote.....	$a = 0,020346 - 0,00053887t + 0,000011156t^2$
Éthyle.....	$a = 0,031474 - 0,0010449t + 0,000025066t^2$
Oxyde de carbone...	$a = 0,032874 - 0,00081632t + 0,000016421t^2$
Formène.....	$a = 0,05449 - 0,0011807t^2 + 0,000010278t^2$
Méthyle.....	$a = 0,0871 - 0,0033242t + 0,0000603t^2$
Éthylène.....	$a = 0,25629 - 0,00913631t + 0,000188108t^2$
Acide carbonique....	$a = 1,7967 - 0,07761t + 0,0016424t^2$
Ammoniaque.....	$a = 1040,63 - 29,496t + 0,67687t^2 - 0,0005621t^3$
Hydrogène.....	$a = 0,0193$

Le coefficient de solubilité de l'oxygène est représenté par la même formule que celui de l'azote, le rapport des deux coefficients est :

$$\frac{a_{\text{oxygène}}}{a_{\text{azote}}} = 2,0225.$$

Pour l'air on a :

$$a = 0,2096x + 0,7904\beta,$$

$\alpha$  et  $\beta$  étant les coefficients de solubilité de l'oxygène et de l'azote.

*Expériences de M. Carius.* — M. Carius a répété les expériences de M. Bunsen, en prenant comme dissolvant l'alcool absolu, entre zéro et 25 degrés; ses résultats peuvent se représenter par la même formule et sont les suivants :

Hydrogène.....	$a = 0,06925 - 0,0001487t + 0,0000010t^2$
Formène.....	$a = 0,522586 - 0,002865t + 0,0000142t^2$
Éthylène.....	$a = 3,594984 - 0,577162t + 0,0000812t^2$
Oxygène.....	$a = 0,28397$
Oxyde de carbone....	$a = 0,20443$
Acide carbonique.....	$a = 4,32955 - 0,093950t + 0,0012400t^2$
Azote.....	$a = 0,126338 - 0,0004180t + 0,0000060t^2$
Bioxyde d'azote.....	$a = 0,31606 - 0,0034870t + 0,0000496t^2$
Protoxyde d'azote....	$a = 4,17805 - 0,0698160t + 0,0006090t^2$
Acide sulfureux.....	$a = 327,798 - 16,84370t + 0,806600t^2$
Acide sulfhydrique....	$a = 17,891 - 0,655980t + 0,0066100t^2$

On peut tirer de ces formules générales des tables donnant, aux diverses températures, le nombre de volumes des différents gaz que dissout 1 litre d'eau ou d'alcool absolu; on a par exemple :

*Solubilité dans l'eau.*

	0 DEGRÉS.	5 DEGRÉS.	10 DEGRÉS.	15 DEGRÉS.	20 DEGRÉS.
Azote.....	0,02035	0,01794	0,01607	0,01478	0,01403
Hydrogène.....	0,01930	0,01730	0,01536	0,01390	0,01290
Oxygène.....	0,01114	0,009628	0,008250	0,007089	0,006238
Acide carbonique.....	1,7967	1,4497	1,1847	1,0020	0,9014
Oxyde de carbone....	0,03287	0,02920	0,02635	0,02432	0,02312
Protoxyde d'azote....	1,3052	1,0954	0,9196	0,7778	0,6700
Protocarbure d'hydrogène.....	0,05449	0,04885	0,04372	0,03900	0,03499
Éthylène.....	0,2563	0,2153	0,1837	0,1615	0,1488
Hydrogène sulfuré.....	4,3706	3,9652	3,5858	3,3012	2,9053
Acide sulfureux.....	79,784	67,485	56,647	49,033	39,374
Ammoniaque.....	1049,6	917,9	812,8	743,1	654,0
Air.....	0,02175	0,02179	0,01953	0,01822	0,01704

## Solubilité dans l'alcool.

	0 DEGRÉS.	5 DEGRÉS.	10 DEGRÉS.	15 DEGRÉS.	20 DEGRÉS.
Acide carbonique.....	4,3295	3,8908	3,5140	3,1993	2,9465
Protoxyde d'azote.....	4,4780	3,8442	3,5408	3,2678	3,0253
Formène.....	0,52259	0,50861	0,49535	0,48280	0,47096
Ethylène.....	3,5950	3,3234	3,0859	2,8825	2,7131
Hydrogène sulfuré.....	17,891	14,776	11,992	9,539	7,415
Acide sulfureux.....	328,62	251,67	190,31	144,55	114,48

*Expériences de MM. de Khanikoff et Louguinine.* — MM. de Khanikoff et Louguinine ont montré que la constance du coefficient de solubilité, quand la pression s'écarte beaucoup de la pression atmosphérique, n'a plus lieu; on n'a donc encore là qu'une loi approximative, et il n'est pas exact de dire qu'à une température constante, le volume de gaz comprimé à 1,2, ....  $n$  atmosphères, qu'absorbe l'unité de volume d'un liquide, est égal à 1,2, ....  $n$  fois le volume de gaz absorbé par cette même unité de volume, sous la pression de 760 millimètres.

Les deux physiiciens russes ont opéré entre 1 et 5 atmosphères sur de l'acide carbonique, qui, aux températures ordinaires, s'écarte très rapidement de la loi de Mariotte; ils ont constaté que le poids de gaz absorbé par 1 litre de liquide, au lieu d'être proportionnel à la pression sous laquelle se fait l'absorption, est avec cette pression dans un rapport qui croît régulièrement avec elle; ainsi ils ont trouvé :

Pressions.	Rapport des pressions.	Rapport des poids de gaz dissous.	Différence des rapports.
—	—	—	—
697,71 } 809,05 }	4,1595	4,2307	0,0712
697,71 } 3109,50 }	4,4567	4,7671	0,3104

La différence dans le second cas, est comprise entre quatre et cinq fois la différence dans le premier; par conséquent, on peut admettre que le coefficient de solubilité d'un gaz est fonction de la pression et de la température, mais tandis qu'il décroît à mesure que cette dernière s'élève, il augmente au contraire avec la pression.

*Dissolution sous des pressions très élevées.* — Nous avons vu plus haut (p. 130) que M. Andrews a constaté un trouble considérable dans la manière dont l'acide carbonique se liquéfie quand il est mélangé d'une certaine quantité d'air. La liquéfaction subit un retard souvent très grand; M. Cailletet a constaté qu'il est même possible de comprimer à zéro, au delà de 400 atmosphères, un mélange à volumes égaux des deux gaz, sans obtenir de changement d'aspect dans le tube de son appareil.

*Expériences de M. Cailletet.* — En comprimant un mélange de 5 volumes d'acide carbonique avec 1 d'air, le premier corps se liquéfie aisément. Si l'on

porte alors la pression à 150 ou 200 atmosphères, le ménisque de l'acide liquéfié, qui jusque-là était concave et d'une netteté parfaite, devient plan, confus, s'efface progressivement, enfin le liquide disparaît tout à fait. Le tube paraît alors rempli d'une matière homogène qui, désormais, résiste à toute pression comme le ferait un liquide.

Si maintenant on diminue la pression avec lenteur, on observe qu'à une pression constante pour des températures déterminées, le liquide reparait subitement; il se produit un brouillard épais qui se développe, s'évanouit en un instant, et marque le niveau du liquide qui vient de reparaitre. Les nombres ci-après indiquent la marche du phénomène.

En opérant sur un mélange formé à peu près de 5 volumes d'acide carbonique et de 1 volume d'air, l'acide carbonique liquide reparait à :

Atmosphères.	Degrés.
132 à la température de.....	+ 5,5
124 — .....	10
120 — .....	13
113 — .....	18
110 — .....	19
Le gaz carbonique comprimé au-dessus de 350 atm. ne se liquéfie plus à.....	31

Ce phénomène de la disparition du liquide ne peut s'expliquer par la chaleur que dégage la compression; car, dans cette expérience, le tube plonge dans de l'eau qui le maintient à température constante, et la compression se fait assez lentement pour que le refroidissement soit toujours complet.

On pourrait supposer que la disparition du liquide n'est qu'apparente, que l'indice de réfraction de l'air comprimé, croissant plus vite que celui de l'acide carbonique liquide, il arrive un moment où, les deux indices devenant égaux, la surface de séparation du liquide et du gaz cesse d'être visible. Mais, si alors on augmentait de plusieurs centaines d'atmosphères la pression du système, la surface de séparation redeviendrait visible, l'indice de réfraction du gaz continuant à augmenter, par hypothèse, plus rapidement que celui du liquide; or, l'expérience tentée jusqu'à 450 atmosphères n'a donné que des résultats négatifs.

Tout se passe en réalité comme si, à un certain degré de compression, l'acide carbonique se répandait dans le gaz qui le surmonte, en produisant une matière homogène sans changement sensible de volume. Il se peut donc que, sous de hautes pressions, un gaz et un liquide puissent se dissoudre l'un dans l'autre, de manière à former un tout homogène.

#### Solubilité des gaz dans les matières en fusion. — Substances vitreuses.

— La dissolution des gaz s'effectue non seulement dans les liquides qui offrent cette forme aux températures basses ou moyennes, mais encore dans ceux qui n'existent qu'à température élevée; on sait, par exemple, que la litharge fondue dissout de l'oxygène. M. H. Sainte-Claire Deville a montré que les substances vitreuses en fusion sont capables de dissoudre les gaz; une masse fondue de

chaux et d'émeraude donne un verre qui, lorsqu'il commence à devenir pâteux, sous l'influence du refroidissement, laisse dégager de toutes parts un gaz dont les bulles très nombreuses viennent brûler à la surface du bain. C'est de l'hydrogène emprunté à l'atmosphère du foyer, et qui a traversé les parois du creuset bien clos (p. 315), pour venir se dissoudre dans le verre en fusion ; ce dernier le laisse échapper quand il se refroidit. Parmi ces matières fondues, les unes, comme ce verre d'émeraude et de chaux, dégagent le gaz dissous quand elles ont atteint un certain degré de viscosité, d'autres, comme l'obsidienne, les conservent et les laissent échapper ensuite sous l'influence de la chaleur en se boursoufflant et se transformant en pierres poncees.

M. Hautefeuille a montré que les vanadates acides de potasse, de soude et de lithine, quand ils passent lentement de l'état liquide à l'état solide, cristallisent en dégageant de fines bulles d'oxygène, qui se réunissent en jets de gaz, et laissent des masses solides, caverneses, présentant les reliefs caractéristiques de l'argent coupellé en grandes masses. Cet oxygène a été emprunté à l'air, et les vanadates fondus au contact de l'atmosphère en dissolvent rapidement une quantité constante. Ainsi, au rouge sombre, le bivanadate de lithine en absorbe, en quelques minutes, près de 8 fois son volume. Il le dégage, à 600 degrés environ, pendant sa cristallisation.

Les vanadates fondus saturés d'oxygène le conservent quand on les solidifie brusquement et deviennent vitreux. Si dans cet état on les amène rapidement à fusion dans le vide, ils ne dégagent que peu de gaz, mais de nombreuses bulles se produisent, dès que la température s'élève assez pour permettre leur cristallisation.

*Substances métalliques.* — La solubilité des gaz a lieu également dans les matières métalliques fondues ; c'est ainsi que l'argent dissout de l'oxygène qui, se dégageant en partie au moment de la solidification du métal, donne lieu au phénomène connu sous le nom de rochage. MM. Troost et Hautefeuille ont fait voir que la fonte en fusion dissout des quantités notables d'hydrogène.

La fonte, surtout la fonte manganésifère, portée à une haute température, dans une nacelle en charbon, éprouve, dans le gaz hydrogène, une fusion tranquille : on n'observe aucune projection, aucun dégagement gazeux ; mais si, après l'avoir laissée longtemps dans cette atmosphère, on diminue rapidement la pression du gaz hydrogène, on voit de nombreuses projections de globules métalliques et de paillettes de graphite, attester le dégagement du gaz absorbé par le métal. Si l'on abaisse en même temps la température, la solidification se produit pendant le dégagement gazeux, et la surface du lingot devient rugueuse : on exagère ainsi les effets ordinaires du rochage.

Le phosphore et le silicium exercent une influence remarquable sur la solubilité du gaz hydrogène dans la fonte ; il suffit, pour s'en rendre compte, de faire quelques expériences comparatives. On reconnaît qu'il faut maintenir la fonte phosphorée beaucoup plus longtemps que la fonte ordinaire, dans une atmosphère d'hydrogène, si l'on veut déterminer un bouillonnement sensible par diminution brusque de la pression. Quant à la fonte, très riche en silicium, elle dissout si peu de ce gaz que l'on ne peut constater la solubilité qu'en faisant

un vide complet pendant la solidification du métal; on reconnaît ainsi l'existence d'un rochage qui, même dans ces conditions, est extrêmement faible.

Le manganèse augmente dans de notables proportions la solubilité de l'hydrogène.

C'est le contraire qui a lieu avec l'oxyde de carbone; il est beaucoup moins soluble que l'hydrogène dans la fonte en fusion, et la présence du manganèse diminue et peut même annuler cette solubilité.

L'azote se dissout aussi dans la fonte ou l'acier fondus; M. Cailletet a pu trouver, par exemple, pour les proportions de ces trois gaz retenus par un même métal en fusion :

	FONTE	
	au coke.	au bois.
Hydrogène.....	33,70	38,60
Oxyde de carbone.....	57,90	49,20
Azote.....	8,40	12,20

Ce qui montre que la composition du bain métallique modifie d'une façon considérable la solubilité des gaz susceptibles d'y être retenus.

#### § 15. — PASSAGE DE L'ÉTAT SOLIDE A L'ÉTAT GAZEUX

Cette transformation peut s'effectuer par voie d'évaporation simple, car nous avons vu que certains solides peuvent émettre des vapeurs. Mais il existe en outre des corps tels, que la tension maximum de la vapeur qu'ils émettent devient égale à la pression atmosphérique avant qu'ils aient eux-mêmes atteint leur température de fusion; ils se vaporisent totalement sans acquérir l'état de liquidité: tels sont, par exemple, l'iode, l'arsenic, le camphre, l'acide arsénieux, le carbonate d'ammoniaque, etc. Les vapeurs émises directement par un solide sont, du reste, soumises à la loi des tensions maximum, et celles-ci varient avec la température comme lorsque c'est un liquide qui se transforme en vapeurs.

Si l'on augmente la pression supportée par le solide qui se volatilise, on peut arriver à faire en sorte, qu'à la température de fusion, la tension de sa vapeur soit inférieure à la pression de l'atmosphère environnante; dès lors la liquéfaction devient possible, elle s'effectue, puis le liquide se réduit en vapeurs suivant les lois habituelles. Ainsi, pour fondre l'iode, il suffit de le chauffer sous une couche de quelques centimètres d'acide sulfurique; de même l'acide sulfurique anhydre, le camphre, peuvent fondre quand on les chauffe sous une pression peu supérieure à 760 millimètres.

#### § 16. — PASSAGE DE L'ÉTAT GAZEUX A L'ÉTAT SOLIDE.

**Sublimation.** — Les corps qui se volatilisent sans fondre peuvent également, quand on refroidit leurs vapeurs, reprendre directement l'état solide, et l'on donne le nom de *sublimation* à ce mode particulier de condensation des vapeurs; on obtient ainsi d'ordinaire des solides cristallisés, soit nettement comme avec l'iode, le camphre, etc., soit d'une manière confuse, en masses cristallines

compactes, comme avec le sel ammoniac ou l'acide arsénieux. La condensation des vapeurs s'effectue dans ce cas tout comme lorsque c'est un liquide qui leur a donné naissance, suivant les mêmes lois et dans les mêmes circonstances. Il suffit d'ailleurs, comme on l'a dit plus haut, d'augmenter la pression pour qu'elles donnent un liquide par leur condensation.

**Condensation des gaz par les corps solides. — Voie sèche.** — Le contact d'un solide et d'un gaz peut, dans certaines circonstances, faire perdre à ce dernier l'état gazeux et le réduire à occuper un volume comparable à celui qu'il présenterait s'il était liquéfié et même solidifié. On sait d'abord qu'un corps solide quelconque, plongé dans une atmosphère gazeuse, condense et retient à sa surface, souvent avec une très grande énergie, une portion de cette atmosphère.

**Expériences de Magnus.** — Pour évaluer la quantité de gaz ainsi condensée, Magnus se servait de deux tubes de verre identiques de 2 centimètres de diamètre intérieur, l'un vide, l'autre contenant 250 baguettes de verre; ils étaient remplis d'un gaz déterminé, et le rapport des surfaces de verre avec lesquelles ce dernier était en contact dans les deux cas, était celui de 1 à 36; il trouva que la quantité de gaz condensée par les surfaces polies, de verre ou autres, est très petite, et qu'elle ne dépend pas seulement de la nature du gaz, mais aussi de celle du solide que l'on met en présence. Ainsi, par exemple, à zéro le verre sec retient sur chaque millimètre carré de sa surface, 8 millièmes de millimètre cube d'acide sulfureux, tandis qu'à la même température la mousse de platine en condense  $\frac{1}{3}$  de son volume, et le charbon en poudre 65 fois le sien. Magnus constata en même temps que les vapeurs les plus diverses se déposent à la surface des solides, dans des proportions suffisantes pour déterminer des variations sensibles de température, si bien qu'à tout instant la surface des corps en contact avec l'atmosphère est recouverte d'une couche d'eau, qui s'accroît ou qui diminue en même temps que l'état d'humidité de l'air.

**Expériences de MM. Jamin et Bertrand.** — MM. Jamin et A. Bertrand mirent en évidence cette condensation des gaz en opérant non plus avec du verre à large surface, mais avec du verre pulvérisé. Ils en remplissaient un tube d'une certaine longueur, et constataient une différence notable entre les tensions de l'air des deux côtés de la colonne de verre pilé. Ils remplirent également aux deux tiers un ballon à long col, avec une bouillie claire formée d'eau et de blanc de zinc, ou de verre finement pulvérisé, bientôt le solide se dépose au fond et une couche d'eau surnage; si l'on fait alors le vide dans le ballon, dès les premiers coups de piston l'eau se soulève sans qu'aucune bulle apparaisse ou se dégage. Quand on laisse rentrer l'air, le liquide reprend son volume, et d'une manière si brusque, qu'il se produit un choc comme dans le marteau d'eau; du reste, en faisant un vide plus complet, on voit apparaître des bulles d'air qui se rassemblent en sphères plus grosses puis se dégagent. Ces savants constatèrent : 1° qu'avec les matières en poudre, l'absorption se fait avec une énergie d'autant plus grande, que la pression initiale est plus faible; 2° qu'après avoir absorbé un gaz une première fois, la matière solide en retient, même

dans le vide, une proportion considérable. Celle-ci ne peut en être enlevée qu'avec de très grandes difficultés, elle diminue d'autant la puissance d'absorption que le solide manifestera désormais pour le gaz ou la vapeur considérés.

L'état de porosité plus ou moins grand des solides que l'on considère, joue un rôle considérable et modifie notablement la quantité d'un gaz déterminé qu'ils sont susceptibles d'absorber.

*Expériences de Graham.* — Les métaux, en particulier, présentent la propriété d'absorber à différents degrés les matières gazeuses, et de les retenir même dans le vide; Graham étudiant ces intéressants phénomènes crut y voir une propriété nouvelle à laquelle il donna le nom d'occlusion. En réalité, tout se passe comme si le gaz occlus avait subi au contact du corps solide une sorte de dissolution; une grande masse gazeuse se trouve enfermée dans un très petit volume, et les propriétés qu'elle possédait avant la condensation se sont singulièrement exagérées. Pour déterminer la quantité de gaz qu'un métal solide peut condenser ainsi à haute température, Graham en chauffe un poids déterminé dans un tube de porcelaine vernie, communiquant, d'une part, avec la source de gaz, de l'autre, avec la pompe aspirateur de Sprengel. On fait passer le courant gazeux, puis on chauffe graduellement le tube jusqu'au rouge, et l'on maintient quelque temps cette température, puis on laisse refroidir lentement. On chasse, à l'aide d'un courant d'air, le gaz en excès; on fait le vide de nouveau, puis, continuant à faire fonctionner l'aspirateur, on porte le tube de porcelaine au rouge blanc, pendant au moins une heure; le gaz recueilli dans la trompe est enfin mesuré, et l'on trouve ainsi que, tandis que le platine en mousse absorbe au rouge, 1<sup>vol</sup>,48 d'hydrogène, quand il est en lames, il en retient 1<sup>vol</sup>,45 à 230 degrés, et 0<sup>vol</sup>,76 à 100 degrés; l'aspect et le brillant du métal ne sont pas modifiés, mais après l'expulsion du gaz condensé, la surface devient terne et paraît recouverte d'une quantité de petites bulles. Voici quelques résultats obtenus par Graham :

Le cuivre poreux absorbe par unité de volume	0 <sup>vol</sup> ,6 d'hydrogène.
Le cuivre en fils	— — 0 <sup>vol</sup> ,306 —
L'or	— — 0 <sup>vol</sup> ,48 —
L'or, chauffé dans l'air sec, absorbe	0 <sup>vol</sup> ,2 d'azote presque exempt d'oxygène.
L'argent en fils. . . . .	— 0 <sup>vol</sup> ,211 d'hydrogène,
— — . . . . .	— 0 <sup>vol</sup> ,745 d'oxygène.
L'argent spongieux. . . . .	— 6 à 8 volumes d'oxygène,
— — . . . . .	— 0 <sup>vol</sup> ,500 d'hydrogène,
— — . . . . .	— 1 volume d'acide carbonique.
Le fer. . . . .	— 0 <sup>vol</sup> ,46 d'hydrogène,
— . . . . .	— 4 <sup>vol</sup> ,15 d'oxyde de carbone en rouge

sombre, et il les conserve en refroidissant.

*Expériences de M. Dumas.* — M. Dumas a montré que 1 kilogramme d'argent en lingot retient, à la température ordinaire, 57 centimètres cubes d'oxygène (mesurés à 0° sous 760<sup>mm</sup>), qu'il ne laisse pas dégager à froid dans le vide, mais seulement entre 400° et 600 degrés; le phénomène cesse à la température du

rouge cerise, et enfin quand l'argent est ramolli ou fondu, il se renverse, le métal réabsorbant alors de l'oxygène.

L'argent fondu refroidi dans une atmosphère d'oxygène en retient, une fois solide, 158 centimètres cubes par kilogramme.

Quand on chauffe de l'aluminium dans le vide, jusqu'à la température de ramollissement de la cornue de porcelaine qui le contient, on peut avec une trompe à mercure en retirer des quantités considérables de gaz; leur séparation d'avec le métal semble s'opérer tout à coup, vers le rouge blanc. Chauffé dans le vide, à des températures comprises entre le point de fusion du cuivre et celui de l'argent, il abandonne les gaz qui s'y trouvent retenus et dont le volume peut être supérieur à celui du métal. M. Dumas a trouvé, par exemple, que 200 grammes, ou 80 centimètres cubes, d'aluminium ont donné 89<sup>cc</sup>,5 de gaz (à 17°, sous la pression de 755 millimètres) renfermant 88 centimètres cubes d'hydrogène, 1<sup>cc</sup>,5 d'acide carbonique et pas trace d'oxyde de carbone, d'oxygène, ni d'azote.

Le magnésium chauffé de la même manière dans le vide donne lieu à des phénomènes analogues, à un dégagement brusque de gaz au voisinage du rouge blanc. Il contient deux fois plus de gaz que l'aluminium, qui est plus lourd que lui, et en dégage une fois et demie son volume; en opérant sur divers échantillons de magnésium, M. Dumas a trouvé :

Poids du métal.	Volume du métal.	Gaz dégagé	
—	cc.	—	
20 grammes.....	11,5	H .....	12,3
		CO .....	4,1
			16,4
40 grammes.....	23,0	H .....	28,1
		CO .....	1,9
		CO <sup>2</sup> .....	1,5
			31,5

Ainsi, tandis que l'argent dissout et retient de l'oxygène, c'est surtout à l'hydrogène que s'adressent le magnésium et l'aluminium. D'autres gaz sont retenus plus facilement dans d'autres métaux; enfin, diverses substances non métalliques se comportent de même, c'est-à-dire qu'elles abandonnent, dans le vide et à de hautes températures, les gaz qu'elles semblent avoir mécaniquement emprisonnés.

*Expériences de MM. Troost et Hautefeuille.* — Les blocs de fonte et d'acier conservent toujours à leur intérieur une certaine quantité de gaz. MM. Troost et Hautefeuille ont constaté que les fontes solides retiennent, comme lorsqu'elles sont à l'état liquide, bien plus d'hydrogène que d'oxyde de carbone; les fontes manganésifères sont celles qui en contiennent les plus grandes quantités. L'acier se comporte comme elles, avec cette différence que la proportion de gaz retenu est beaucoup plus faible; quant au fer doux, il dissout plus d'oxyde de carbone que d'hydrogène, et il le retient aussi avec plus d'énergie. Ces savants



ont extrait les gaz renfermés dans des blocs de métal, en opérant, dans les différents cas, sur un cylindre du poids de 500 grammes qui, chauffé dans le vide sec à 800 degrés pendant un certain nombre d'heures, laisse échapper les matières gazeuses qu'il contient. Si, d'autre part, on enferme un tel cylindre métallique dans une atmosphère d'un gaz comme l'hydrogène ou l'oxyde de carbone sous une pression déterminée, en maintenant la température à 800 degrés par exemple, le solide se sature du gaz qu'on peut lui enlever ensuite, en le plaçant dans le vide à la même température.

On peut aussi, pour démontrer la présence de l'oxyde de carbone dans les fers, fontes et aciers, utiliser une méthode plus sûre encore que la précédente, car elle permet d'extraire à froid le gaz retenu, sans qu'on ait à craindre des réactions entre matières oxydées et carburées. Ce procédé consiste à attaquer le métal dans le vide par du bichlorure de mercure humide en suivant les indications fournies par M. Boussingault, pour le dosage du carbone dans ces fers, fontes et aciers. On recueille et l'on mesure l'oxyde de carbone qui se dégage.

MM. Troost et Hautefeuille ont trouvé ainsi que, relativement aux différents gaz, le métal solide se comporte comme le même métal liquide; il semble seulement y avoir, à l'instant de la solidification, une diminution brusque de solubilité. Voici quelques résultats :

GAZ EXTRAITS A 800°, DE CYLINDRES PESANT CHACUN 500 GRAMMES.

	Fonte ordinaire au bois.	Fonte mangnésifère.	Acier.	Fer doux.
	cc.	cc.	cc.	cc.
Acide carbonique . . . .	0,6	0,0	0,05	2,2
Oxyde de carbone . . . .	2,8	0,0	1,40	10,8
Hydrogène . . . . .	12,3	27,0	0,50	4,4
Azote . . . . .	1,0	2,5	0,25	1,2
	<hr/> 16,7	<hr/> 29,5	<hr/> 2,20	<hr/> 18,5

GAZ EXTRAITS A 800°, APRÈS SATURATION DU MÉTAL PAR L'HYDROGÈNE.

	Fonte au bois.	Acier fondu.	Fer doux.
	cc.	cc.	cc.
Oxyde de carbone . . . .	1,4	0,9	0,6
Hydrogène . . . . .	44,0	6,4	10,0
Azote . . . . .	1,5	0,5	3,3
	<hr/> 46,6	<hr/> 7,8	<hr/> 13,9

GAZ EXTRAITS DE 500 GRAMMES A 800°, APRÈS SATURATION DU MÉTAL PAR L'OXYDE DE CARBONE.

	Fonte au bois.	Acier fondu.	Fer doux.
	cc.	cc.	cc.
Oxyde de carbone . . . .	14,7	2,0	13,7
Hydrogène . . . . .	1,5	0,8	0,2
Azote . . . . .	0,7	0,4	0,1
	<hr/> 16,9	<hr/> 3,2	<hr/> 14,0

Ces savants ont trouvé également que le nickel pur absorbe de l'hydrogène au rouge, et si on le refroidit dans un courant de ce gaz, il en retient environ un cinquième de son volume qu'il abandonne quand on le porte au rouge dans le vide. Des lames de nickel obtenues en décomposant par la pile le sulfate double de ce métal et d'ammoniaque, absorbent de 10 à 15 fois leur volume d'hydrogène quand on les chauffe dans ce gaz ; enfin le nickel pulvérulent qui provient de la réduction de l'oxyde à 300 degrés, absorbe environ 100 fois son volume d'hydrogène, mais au-dessous du rouge il le laisse dégager complètement.

Le cobalt se comporte à peu de chose près comme le nickel.

Le palladium possède au plus haut degré cette propriété d'absorber de l'hydrogène. Graham avait constaté que le métal forgé en absorbe à la température ordinaire 376 volumes ; 643 à 95 degrés ; 526 à 245 degrés ; la mousse de palladium en retient 686 à 200 degrés, et le métal fondu puis réduit en lames minces, 68 seulement. Comme le gaz ne manifeste aucune tension à la température ordinaire, mais qu'il se dégage au-dessus de 100 degrés, et que la quantité retenue correspondait à peu près à  $1/2$  équivalent, Graham avait conclu à l'existence d'un alliage particulier de palladium et d'hydrogène.

Les différences des résultats numériques obtenues par Graham, selon qu'il opérait avec du palladium en fil ou en éponge, ont été expliquées par MM. Troost et Hautefeuille. Ils ont prouvé, en effet, que ce métal mis en contact avec de l'hydrogène commence par en absorber environ 600 fois son volume, c'est-à-dire  $1/2$  équivalent, en donnant naissance à un composé parfaitement défini,  $\text{Pd}^2\text{H}$ , qui ne laisse pas échapper de gaz à la température ordinaire ; mais, lorsqu'on le chauffe, sa tension de dissociation s'accroît graduellement jusqu'à devenir entre 130 et 140 degrés égale à la pression atmosphérique ; cette combinaison une fois formée peut dissoudre de l'hydrogène à la façon du platine, et en quantités variables avec son état physique.

Le sodium se comporte de la même manière, mais il ne commence à absorber l'hydrogène que vers 300 degrés. Il donne le composé  $\text{Na}^2\text{H}$ , dont la tension, nulle vers 300 degrés, devient vers 420 égale à 760 millimètres ; puis, ce composé une fois formé dissout de petites quantités d'hydrogène, 3 à 4 fois son volume, à 400 degrés sous la pression atmosphérique.

L'absorption de l'hydrogène par le potassium commence vers 200 degrés, et il se forme un composé défini  $\text{K}^2\text{H}$  dont la tension de dissociation, très faible vers 300 degrés, devient vers 415 égale à la pression atmosphérique ; ce composé dissout des quantités d'hydrogène variables avec la pression et la température, il en retient, par exemple, 40 fois son volume à 300 degrés sous la pression de 760 millimètres.

Le lithium et le thallium ne se combinent pas à l'hydrogène, mais ils peuvent en dissoudre une certaine quantité : à 500 degrés sous la pression de 760 millimètres le lithium en dissout 17 volumes, et le thallium 3 seulement.

*Expériences de M. Müller.* — M. Müller a suivi, pour étudier la nature et la quantité des gaz contenus dans la fonte et l'acier, une méthode un peu différente de celle de MM. Troost et Hautefeuille. Il opère sur des lingots cylindriques de 20 centimètres de long et de 5 de diamètre ; ceux-ci sont refroidis brusque-

ment par immersion dans l'eau, et recouverts d'une couche de cire pendant qu'ils sont encore chauds. On les dispose alors verticalement suivant l'axe d'une machine à perforer, en les faisant plonger dans un bassin de tôle rempli d'eau et traversé par un foret de 42 millimètres de diamètre, dont la pointe est tournée vers le haut. Le foret creuse, à la base du cylindre, une cavité cylindrique, dans laquelle s'accumulent les gaz contenus à l'intérieur de la fonte ou de l'acier. En recueillant ces gaz et les analysant, on a trouvé :

	Acier Bessemer, avant l'addition du Spiegel.	Acier Bessemer, après l'addition du Spiegel.	Acier Martin.	Fonte du four à réverbère.
Volume du gaz recueilli, celui du métal étant 1....	0,60	0,45	0,25	0,35
Composition { Hydrogène .....	88,8	77,0	67,8	83,3
de ce gaz : { Azote .....	10,5	22,9	30,8	14,2
{ Oxyde de carbone..	0,7	0,1	2,2	2,6
	100,0	100,0	100,0	100,0

Il n'y a pas à craindre, dans ces expériences, que de l'eau ait été décomposée au contact des copeaux enlevés par le foret, car on trouve les mêmes résultats en la remplaçant par de l'huile de navette. En pesant les copeaux détachés, et mesurant le volume du trou fait par le foret, l'auteur évalue à 8 atmosphères, en moyenne, la pression du gaz contenu à l'intérieur du métal.

**Condensation des gaz dans les solides. — Voie humide. — Expériences sur le palladium et le nickel.** — La dissolution d'un gaz dans un métal peut aussi être opérée par voie humide. Ainsi lorsqu'on se sert d'une plaque de palladium comme électrode négative d'une pile de 6 éléments de Bunsen, dont les pôles plongent dans l'eau acidulée, le gaz hydrogène qui se dégage est absorbé, et l'on voit se former le composé  $\text{Pd}^2\text{H}$  de MM. Troost et Hantefeuille; celui-ci une fois formé, dissout de l'hydrogène comme il le fait sous l'action de la chaleur.

Comme le composé  $\text{Pd}^2\text{H}$  n'a pas la même densité que le palladium, l'expérience suivante montre, d'une manière très nette, l'absorption de l'hydrogène par le métal. On fixe horizontalement, à une tige conductrice *c* (fig. 41), une lame de palladium *A* vernie sur une de ses faces, d'environ 10 centimètres de long sur 5 millimètres de largeur et  $0^{\text{mm}},1$  d'épaisseur, et on la plonge dans de l'eau acidulée *D*, en la faisant communiquer avec le pôle négatif d'une pile, tandis qu'un fil de platine *B* sert de pôle positif. Quand le courant passe, la surface non vernie du palladium absorbe de l'hydrogène et, en se dilatant, elle se roule en spirale; en changeant le sens du courant la spirale se déroule, à la suite de l'absorption de l'hydrogène condensé, par l'oxygène qui, cette fois, se dégage sur la lame; on peut, d'ailleurs, en changeant le sens du courant, produire à volonté l'enroulement ou le déroulement de la lame de palladium.

Le platine, dans les mêmes conditions, absorbe  $2^{\text{vol}},2$  de gaz.



FIG. 41.

Lorsqu'un cube de nickel a servi pendant douze heures d'électrode négative dans un voltamètre à eau, il condense de l'hydrogène, et M. Raoult en a trouvé jusqu'à 165 fois le volume du métal; retiré du voltamètre et plongé dans l'eau, il y perd tout son gaz en deux ou trois jours. Lorsqu'on soumet le même fragment de nickel plusieurs fois de suite à cette opération, au bout de cinq à six saturations successives, il devient grenu, friable, et finalement tombe en poussière dans le vase où l'on opère; du nickel pur et poreux se comporte de la même manière, tandis qu'après avoir été fondu il n'absorbe que de petites quantités d'hydrogène.

*Expériences de M. Cailletet.* — M. Cailletet, en décomposant par la pile une solution neutre de chlorure de fer, additionnée de chlorhydrate d'ammoniaque, a obtenu, au pôle négatif, des mamelons de fer métallique brillants, durs et fragiles, qui, une fois bien lavés, dégagent sous l'eau, ou sous tout autre liquide, de nombreuses bulles d'hydrogène pur. Ce fer, exposé pendant quinze jours à l'air libre, ne perd qu'une partie de son hydrogène; placé dans de l'eau à 60 ou 70°, le dégagement de gaz devient tumultueux, et il produit un crépitement souvent intense; la quantité d'hydrogène condensé varie de 235 à 248 fois le volume du métal. Lorsqu'on approche ce métal d'un corps enflammé, l'hydrogène brûle et l'entoure d'une flamme légère, semblable à celle que donne une mèche imbibée d'alcool; quand il a perdu, sous l'action de la chaleur, tout l'hydrogène qu'il contenait, on ne peut plus le lui rendre. En se servant d'une lame de fer galvanique, préalablement chauffée, comme pôle négatif d'un voltamètre à eau acidulée, l'hydrogène se dégage en abondance sur le métal, mais celui-ci n'en condense pas, même au bout de plusieurs heures.

La présence de l'hydrogène dans le fer modifie notablement ses propriétés magnétiques en augmentant, dans une forte proportion, sa force coercitive. Il lui communique aussi une grande dureté et le rend apte à rayer le verre. Il semble jouer un rôle analogue à celui du carbone dans l'acier.

*Propriété du zinc pur ou amalgamé.* — M. de la Rive attribue la propriété que présente le zinc, pur ou simplement amalgamé, de n'être pas attaqué par l'acide sulfurique étendu, à l'adhérence au métal d'une couche d'hydrogène, qui le préserve du contact de la liqueur. Si l'on plonge, en effet, une lame de zinc pur ou amalgamé, ou bien une lame de cadmium, dans de l'eau contenant  $1/20^{\text{me}}$  d'acide sulfurique, on n'observe pas d'attaque du métal, mais lorsqu'on fait le vide au-dessus de la liqueur, des bulles de gaz se dégagent en abondance et une vive action se manifeste; en laissant rentrer l'air dans le vase, les bulles adhérentes à la lame s'aplatissent, la surface du métal prend un aspect mat dû à la couche de gaz qui la recouvre, et l'action chimique cesse d'avoir lieu.

On peut encore démontrer la présence d'une couche protectrice de gaz à la surface du métal inattaqué, en dirigeant, dans le vase qui le renferme, un courant d'un gaz inerte, tel que l'acide carbonique; celui-ci balaye la surface des lames, entraîne mécaniquement, ou par diffusion, une partie du gaz qui y adhère, et si on le recueille sur une lessive alcaline, qui absorbe le gaz auxiliaire, on obtient de l'hydrogène, tant que le courant d'acide carbonique continue de passer.

*Passivité du fer.* — M. Varenne a établi que la passivité du fer est due à un

phénomène tout à fait du même ordre, à la présence d'une couche continue de bioxyde d'azote, qui adhère fortement à la surface du métal. Ce savant a constaté qu'en immergeant une lame de fer dans de l'acide azotique à 42° Baumé, on observe un dégagement tumultueux de bioxyde d'azote, la surface polie du métal est obscurcie par des bulles de gaz qui s'y attachent; puis, après un temps compris entre trois et vingt secondes, elle devient tout à coup brillante, le dégagement s'arrête et la passivité est déterminée; elle cesse quand on place le fer passif dans le vide. On peut, d'ailleurs, la déterminer directement par un séjour prolongé du fer dans du bioxyde d'azote pur, sous une pression considérable.

*Expériences sur le charbon.* — Les métaux ne sont pas seuls aptes à condenser les gaz à leur intérieur ou à leur surface; nous trouverons dans le charbon un exemple remarquable de corps non métallique, jouissant à un haut degré de propriétés analogues.

De Saussure avait constaté que le charbon de bois absorbe, à 12 degrés, 35 fois son volume d'acide carbonique, sous la pression de 760 millimètres; comme cet acide occupe un espace qui est environ les cinq huitièmes du volume apparent du carbone, par conséquent 56 fois plus petit que celui qu'il occupait primitivement, il en concluait que, puisqu'à 12 degrés l'acide carbonique se liquéfie sous une pression voisine de 37 atmosphères, un tiers du gaz condensé dans les pores du charbon se trouvait à l'état liquide sur les parois des cellules, y formant une couche continue. L'épaisseur de cette couche devait être plus grande pour un gaz facile à liquéfier, tel que l'ammoniaque, l'acide sulfureux, l'acide chlorhydrique, etc., que le charbon absorbe en plus grande proportion que l'acide carbonique. Les expériences de MM. Favre et Silbermann ont montré que la quantité de chaleur dégagée par l'absorption du gaz est quelquefois tellement considérable, que celui-ci pourrait être condensé à l'état solide dans le charbon comme une matière colorante ou un sel: tel est, par exemple, le cas de l'acide sulfureux dont la chaleur latente de liquéfaction est égale à 94,56 calories par gramme, tandis que la condensation de 1 gramme de gaz dans le charbon dégage 139,9 unités de chaleur. A la vérité, les phénomènes de liquéfaction et ceux de condensation par les solides ne sont pas assimilables et ne doivent pas être comparés entre eux.

Les nombres suivants indiquent les quantités de différents gaz que peut absorber 1 gramme de charbon de bois récemment calciné:

	De Saussure.	Favre et Silbermann.
	— vol.	— vol.
Ammoniaque.....	90	»
Acide chlorhydrique.....	35	69,2
— sulfureux.....	65	83,2
— sulfhydrique.....	55	»
— carbonique.....	35	45,2
Éthylène.....	38	»
Oxyde de carbone.....	9,4	»
Oxygène.....	9,2	»
Azote.....	7,5	»
Formène.....	5,0	»
Hydrogène.....	1,7	»

Ce n'est pas l'ordre de solubilité dans l'eau, car l'on voit que l'acide sulfureux moins soluble que l'acide chlorhydrique, est absorbé en plus grande quantité. En rapportant le phénomène au volume du charbon, MM. Favre et Silbermann ont trouvé qu'un centimètre cube de charbon de bois absorbe :

	cc.
Ammoniaque.....	178
Acide chlorhydrique.....	166
— sulfureux.....	105
— carbonique.....	97
Protoxyde d'azote.....	99

Le charbon platiné, que l'on obtient en faisant bouillir quelque temps des fragments de charbon de bois dans une solution de chlorure de platine, puis calcinant en vase clos, participe à la fois des propriétés absorbantes du charbon et de celles du platine ; aussi condense-t-il les gaz en quantité plus grande que ne le fait le charbon pur.

D'après M. Smith, si l'on considère les proportions des différents gaz que peut absorber une même quantité de charbon, on trouve les résultats suivants, en prenant l'hydrogène absorbé comme unité :

	En volumes.	En poids.
Hydrogène.....	1,00	1,00
Oxygène.....	7,99	128,00
Oxyde de carbone.....	6,03	»
Acide carbonique.....	22,05	968,00
Azote.....	4,27	65,00

*Expériences de M. Joulin.* — Ce savant a trouvé que le charbon de bois condense des quantités d'oxygène, d'azote et d'hydrogène secs, sensiblement proportionnelles à la pression de ces gaz, tout comme lorsqu'il s'agit de leur dissolution dans un liquide. Pour une même pression, la variation des quantités condensées est sensiblement proportionnelle à la variation de température prise en signe contraire ; ainsi, 1 gramme de charbon absorbe presque instantanément :

	cc.
A 0° sous la pression de 1800 millimètres....	{ 26,3 d'oxygène, 24,3 d'azote, 12,0 d'hydrogène.
A 0° sous la pression de 430 millimètres....	{ 2,7 d'azote, 1,5 d'hydrogène.

Pour l'acide carbonique, la température restant constante, les quantités condensées croissent plus vite que la pression jusqu'à 300 millimètres environ, puis l'accroissement devient sensiblement proportionnel à l'augmentation de pression ; ainsi, 1 gramme de charbon absorbe :

	cc.
A 0° sous la pression de 1700 millimètres....	60 d'acide carbonique.
A 0° sous la pression de 300 millimètres....	25 d'acide carbonique.

Entre 0° et 100°, la pression demeurant constante, la quantité d'acide carbonique condensé décroît d'abord plus vite que la température n'augmente, puis les variations deviennent sensiblement proportionnelles. Ici, la saturation n'est pas instantanée; à une pression constante elle s'effectue d'autant plus vite que la température est plus élevée.

La condensation d'un mélange gazeux se fait plus lentement que celle de chacun des éléments qui le constituent, et les quantités absorbées sont dans un rapport tout différent de celui des quantités qui auraient été condensées, si chaque gaz avait été seul sous la pression qu'il possède dans le mélange.

*Expériences de M. Melsens.* — M. Melsens a utilisé l'absorption du gaz ammoniac par le charbon pour produire sa liquéfaction. En en faisant passer à zéro sur du charbon de bois récemment calciné et contenu dans un tube de Faraday, on peut, avant et après l'absorption, peser le tube et déduire de là le poids du gaz absorbé; si, quand le charbon est saturé, on ferme le tube, qu'on plonge la plus longue branche qui le contient dans un manchon plein de vapeur d'eau à 100 degrés, et la plus courte dans un mélange réfrigérant, l'ammoniaque dégagée se condense dans cette dernière. On peut liquéfier de la sorte les acides sulfureux, chlorhydrique, iodhydrique, le chlore, l'ammoniaque, le cyanogène, l'hydrogène sulfuré. Quand on enlève le manchon et le mélange réfrigérant, les gaz retournent se condenser dans le charbon, de sorte que l'appareil est toujours prêt à fonctionner.

#### § 17. — CONDENSATION DES LIQUIDES PAR LES SOLIDES.

De même que les corps solides sont aptes à condenser les gaz à leur intérieur, de même ils y peuvent retenir des matières liquides. Ainsi, certains précipités condensent énergiquement une partie des liqueurs dans lesquelles ils se forment, et peuvent les entraîner avec eux; le sulfate de baryte, par exemple, retient avec une extrême énergie le nitrate de soude, et moins fortement le nitrate de baryte, tandis qu'il est sans action sur une dissolution de chlorure de baryum.

*Propriétés du charbon.* — Le charbon, en particulier, absorbe les liquides, et souvent avec une notable élévation de température; il agit différemment du reste sur chacun d'eux: ainsi du charbon de bois agité avec une dissolution d'alcool amylique dans l'alcool, enlève le premier, puis il l'abandonne quand on le distille avec de l'eau. L'éther, l'alcool, le sulfure de carbone, le brome se condensent dans le charbon avec dégagement de chaleur, et une grande quantité de ces corps y reste fixée, lors même qu'on le porte à une température de beaucoup supérieure au point d'ébullition du liquide condensé; par exemple, imprégné de son poids de brome, il le retient encore à 100 degrés. M. Melsens, en s'appuyant sur ce fait qu'une compression brusque d'une atmosphère n'élève la température de l'eau que de  $\frac{1}{77}$  de degré centigrade, tandis que son imbibition dans du charbon produit un échauffement d'au moins 1°,16, a cru pouvoir mesurer l'attraction qui s'exerce entre celui-ci et le liquide qui y est condensé; cette

attraction serait représentée, pour les liquides ci-après, par les nombres placés en regard :

	Atmosphères.
Eau.....	893
Brome.....	23100
Sulfure de carbone.....	13000
Éther.....	4620
Alcool.....	3080

*Expériences de M. Debray.* — M. Debray a constaté que les alliages de rhodium avec le zinc et le plomb sont peu attaqués par l'acide azotique, mais une notable proportion de cet acide se fixe sur le résidu, qui devient alors plus explosif quand on le porte à la température à laquelle le changement isomérique de la matière primitive a lieu. L'alliage explosif de rhodium et de plomb, sans doute en raison de sa grande porosité, absorbe une quantité notable d'acide azotique (p. 171).

#### § 18. — CONDENSATION DES SOLIDES PAR LES SOLIDES.

Ces phénomènes ont été étudiés sur un certain nombre de corps, et en particulier sur le charbon. Celui-ci enlève en effet à l'eau, la chaux et le nitrate de plomb qui sont en dissolution dans ce liquide. Il absorbe de même l'iode dissous dans une solution d'iode de potassium, les sels de plomb dissous dans différents liquides, et cela d'autant mieux que la température est plus élevée : ainsi 1 gramme de charbon peut enlever à l'eau 1/2 gramme d'acétate de plomb, au bout de quarante-huit heures de contact à froid, et de cinq minutes seulement à la température de l'ébullition ; il en est de même pour l'azotate de plomb et pour bien d'autres sels, ce qui montre qu'on ne doit jamais décolorer avec du charbon les liqueurs dans lesquelles on devra rechercher plus tard la présence de sels métalliques.

Le charbon s'empare avec une extrême facilité des matières colorantes dissoutes dans l'eau ou dans d'autres liquides ; c'est à lui que le noir animal doit ses propriétés, et il n'est pas le seul corps à présenter cette particularité. La faculté de retenir les solides, les matières colorantes en particulier, dépend d'ailleurs beaucoup plus de l'état physique du corps absorbant que de sa nature chimique, et l'état de division de chaque substance exerce une très grande influence sur son pouvoir décolorant qui, du reste, n'est pas le même pour toutes les matières colorantes ; les unes peuvent être énergiquement retenues par un corps déterminé, qui est au contraire absolument dépourvu d'action sur les autres. La décoloration d'une liqueur se trouve être ainsi un phénomène tout spécial dans lequel la substance colorante se trouve simplement déposée à la surface du corps décolorant, d'où il est souvent facile de l'extraire à l'aide d'un dissolvant convenablement choisi ; c'est ainsi que l'eau ammoniacale, par exemple, enlèvera les principes colorés du tournesol ou du bois de Brésil, à presque tous les solides capables de les condenser. Le pouvoir décolorant des différentes substances n'est pas non plus le même vis-à-vis une même matière



colorante ; le tableau suivant donne, d'après M. Filhol, la valeur de ce pouvoir, pour différents corps mis en contact avec de la teinture de tournesol :

Sesquioxyde de fer hydraté.....	129
Alumine hydratée .....	116
Phosphate de soude.....	109
Charbon .....	100
Fer réduit par l'hydrogène.....	95
B'oxyde de manganèse naturel.....	89
Oxyde de zinc.....	80
Bioxyde d'étain.....	70
Litharge.....	66
Sulfate de plomb.....	50
— de baryte naturel.....	50
— — artificiel.....	130
Oxyde de cuivre.....	27
Calomel.....	22

### § 19. — CONDENSATION DES VAPEURS PAR LES VAPEURS.

Nous avons vu que la tension maximum de la vapeur émise par un liquide pur, est diminuée lorsqu'on met en contact avec elle un autre liquide tel qu'une solution saline, ou un solide, comme le verre par exemple ; le solide se recouvre le plus souvent d'une couche mince de liquide condensé ; c'est pour cette raison que l'on est obligé de recouvrir de gomme laque le verre qui sert de support isolant aux appareils électriques, cette substance possédant à un haut degré le pouvoir de retenir à sa surface la vapeur d'eau atmosphérique, tandis que la gomme laque ne l'a pas. Lorsqu'on met en contact l'une avec l'autre deux vapeurs différentes, il se produit un phénomène analogue, et la loi du mélange des gaz, déjà en défaut quand il s'agit d'un gaz ou d'une vapeur, devient tout à fait inexacte, surtout quand les liquides générateurs se dissolvent respectivement ; il peut arriver alors que la tension du mélange soit plus faible que la moitié de celle que l'on calcule avec la loi de Dalton. Si l'on prend, par exemple, des vapeurs saturées d'éther et de sulfure de carbone à 39°,44 et qu'on les mélange à cette température, on voit le volume diminuer considérablement, et la tension qui aurait dû être, d'après Dalton, égale à 1534 millimètres, se réduit à 772<sup>mm</sup>,49 ; on voit même une certaine quantité de liquide se condenser sur les parois du tube manométrique. Or, on n'admet pas que les vapeurs d'éther et de sulfure de carbone se combinent, c'est donc bien à une action réciproque analogue à celle qu'un liquide ou un solide exercent sur une vapeur, qu'il faut rapporter le phénomène. Il n'est du reste qu'une exagération de ce qui se passe lorsqu'une vapeur est en contact avec un gaz, exagération qu'il est facile de comprendre en comparant entre elles les propriétés des gaz éloignés de leur point de liquéfaction, et celles des vapeurs qui en sont au contraire très rapprochées. Nous reviendrons sur cette question à propos des densités de vapeurs (p. 408).

## BIBLIOGRAPHIE

- AIMÉ. — Condensation des gaz par la pression. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XIII, 120, 1843.
- ANDREWS. — Sur la liquéfaction des gaz. *Transactions de l'Association britannique pour 1861; rapport des sections*, 76.
- *Physique chimique de Miller*, 3<sup>e</sup> édit., p. 328, 1863.
- Sur la continuité de l'état gazeux et liquide de la matière. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XXI, 208.
- Sur les propriétés physiques de la matière à l'état liquide et à l'état gazeux, sous des conditions variées de température et de pression. *Philosoph. Magazine*, janvier 1876.
- BERTHELOT. — Sur un procédé simple de liquéfaction des gaz. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XXX, 237, 1850.
- Sur la liquéfaction des gaz. *Comptes rendus*, LXXXIV, 1270-1272.
- BUNSEN. — Absorption des gaz par les liquides. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XLIII, 496; *Ann. der Chemie und Pharm.*, XCIII, 1; *Méthodes gazométriques*, p. 149 et suiv.
- CAGNIARD DE LATOUR. — Expériences sur la réduction des liquides en vapeurs dans un espace resserré. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], XXI, 127, 178; XXII, 410.
- CAILLETET. — Recherches sur la liquéfaction des gaz. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], XV, 132.
- Sur la liquéfaction de l'acétylène. *Comptes rendus*, LXXXV, 851.
- Sur la liquéfaction du bioxyde d'azote. *Comptes rendus*, LXXXV, 1016.
- Sur la liquéfaction de l'oxygène et de l'oxyde de carbone. *Comptes rendus*, LXXXV, 1213.
- Sur la liquéfaction des gaz réputés incoercibles. *Comptes rendus*, LXXXV, 1270.
- Sur la liquéfaction des gaz. *Comptes rendus*, LXXXVI, 97.
- Recherches sur les gaz contenus dans la fonte et l'acier à l'état de fusion. *Comptes rendus*, LXI, 850.
- Sur le fer hydrogéné. *Comptes rendus*, LXXX, 319.
- CARIUS. — Solubilité des gaz dans l'eau et l'alcool. *Ann. der Chemie und Pharm.*, XCIV, 129.
- CARON. — Absorption de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone par le cuivre en fusion. *Comptes rendus*, LXIII, 1129.
- CHANDLER ROBERTS. — Démonstration expérimentale de l'accroissement de volume que subit le palladium par sa combinaison avec l'hydrogène. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XVIII, 381.
- CHEVALIER. — Action du charbon sur les solutions métalliques. *Comptes rendus*, XIX, 1279.
- DAVY et FARADAY. — Liquéfaction du chlore et de quelques autres gaz. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], XXII, 323.
- DE LA RIVE. — Adhérence de l'hydrogène aux métaux. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XVI, 427; *Archives de l'électricité*, 1843.
- DRION. — Recherches sur la dilatabilité des liquides volatils. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], LVI, 221, 1859.
- DRION et LOIR. — Sur la solidification de l'acide carbonique. *Comptes rendus*, LII, 748; *Bulletin de la Société chimique*, I, 184.
- DEMAS. — Sur la présence de l'oxygène dans l'argent métallique. *Comptes rendus*, LXXXVI, 65.
- Sur les gaz retenus par occlusion dans le magnésium et l'aluminium. *Comptes rendus*, XC, 1027.
- FARADAY. — Sur la liquéfaction des gaz. *Trans. philos. pour 1823*, 160, 189; *Annals of Phil.*, new series, vol. V; *Ann. de chim. et de phys.*, [2], XXII, 323.
- Sur la liquéfaction des gaz dont l'état habituel est l'état gazeux. *Trans. philos. pour 1845* p. 155; *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XV, 257.
- Sur la liquéfaction des gaz. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XIII, 1845, 120.
- FAYRE. — Condensation des gaz par les solides. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], I, 209.
- FAYRE et SILBERMANN. — Condensation des gaz par les corps poreux. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], XXXVII, 471.
- FILHOL. — Recherches sur le pouvoir décolorant du charbon et de plusieurs autres corps. *Comptes rendus*, XXXIV, 247; XXXV, 206.
- GRAHAM. — Sur l'hydrogène dans ses rapports avec le palladium. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XVI, 188.
- Occlusion du gaz hydrogène par le fer météorique. *Comptes rendus*, LXIV, 1067.
- Occlusion de l'hydrogène par les métaux. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XIV, 315; *Philos. Magazine*, XXVI, 63.
- HAUTEFEUILLE. — Sur une propriété nouvelle des vanadates. *Comptes rendus*, XC, 744.
- JANIN et BERTRAND. — Sur la condensation des gaz à la surface des solides. *Comptes rendus*, XXXVI, 994; *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XXXIV, 344.

- JOULIN. — Recherches sur la diffusion. *Comptes rendus*, XC, 741.
- KHANIKOFF (DE) et LOUGUINE. — Expériences sur l'absorption des gaz par les liquides à température constante, et sous pressions variables. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XI, 402.
- MAGNUS. — Condensation des gaz à la surface des corps solides polis. *Monatsberichte der Akad. der Wiss. zu Berlin*. Juillet 1853.
- Condensation des vapeurs à la surface des corps solides. *Pogg. Ann.*, t. CXXI, 174.
- MEÛSENS. — Recherches sur les gaz et les liquides condensés par le charbon poreux. *Mémoires de l'Académie royale de Belgique*, t. XXIII, 1873.
- MORREN. — Recherches sur les gaz que l'eau de mer peut dissoudre aux différents moments de l'année ou de la journée. *Comptes rendus*, XXIII, 620; XIX, 86.
- MULLER. — Sur les gaz renfermés dans la fonte et l'acier. *Deutsche chemische Gesellschaft*, XII, 93.
- NATTERER. — Sur la liquéfaction des gaz. *Comptes rendus*, XIX, 1111; *Pogg. Ann.*, XCIV, 436.
- OGIER. — Liquéfaction de l'hydrogène silicié. *Comptes rendus*, LXXXVII, 236.
- PICET. — Mémoire sur la liquéfaction de l'oxygène, la liquéfaction et la solidification de l'hydrogène, et sur les théories des changements d'état des corps. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], XIII, 145.
- Sur la liquéfaction de l'oxygène. *Comptes rendus*, LXXXV, 1214.
- RAOULT. — Recherches sur l'absorption de l'ammoniaque par les dissolutions salines. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], I, 262.
- Condensation de l'hydrogène naissant dans le nickel. *Comptes rendus*, LXIX, 826.
- ROSCHÉ et DITTMAR. — Absorption des gaz acide chlorhydrique et ammoniac par l'eau. *Ann. der Chemie und Pharm.*, CXLII, 317.
- SAINT-CLAIRE DEVILLE (H.). — Solubilité des gaz dans les matières vitreuses. *Comptes rendus*, LVII, 967.
- De la température de décomposition des vapeurs. *Comptes rendus*, LXXXIX, 804.
- THELIER. — Liquéfaction et solidification de l'acide carbonique. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], LX, 427-432.
- SMITH (A.). — Sur l'absorption des gaz par le charbon, *Chemical news*, XXXIX, 77.
- TERREIL et SAINT-EDME. — Sur la condensation des gaz par les corps poreux et leur absorption par les liquides. *Comptes rendus*, LI, 371.
- TROOST et HAUTEFEUILLE. — Recherches sur la dissolution des gaz dans le fer, l'acier, la fonte et le manganèse. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], VII, 155.
- Sur la dissolution de l'hydrogène dans les métaux. *Comptes rendus*, LXXX, 788.
- Alliages de l'hydrogène avec les métaux alcalins. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], II.
- VARENNE. — Recherches sur la passivité du fer. *Comptes rendus*, XC, 998; *Ann. de chim. et de phys.*, [5], XIX, 251.

## § 20. — CHANGEMENTS D'ÉTATS ACCOMPAGNÉS DE MODIFICATIONS ALLOTROPIQUES.

**De la tension de transformation.** — *Expériences de MM. Troost et Hautefeuille.* — Ces phénomènes très remarquables ont été étudiés avec le plus grand soin, surtout par MM. Troost et Hautefeuille, et ces savants ont établi que dans le passage d'un état isomérique à un autre, le corps qui se transforme présente des phénomènes comparables à la vaporisation d'un liquide et à la condensation de sa vapeur. Leurs recherches ont porté principalement sur le cyanogène, l'acide cyanique et le phosphore.

**1° Cyanogène.** — Gay-Lussac a trouvé que le cyanogène gazeux présente un isomère solide, le paracyanogène; ce dernier, soumis à l'action de la chaleur, se transforme complètement en cyanogène gazeux. Pour étudier les lois de cette transformation, MM. Troost et Hautefeuille ont chauffé du paracyanogène, préparé soit avec le cyanure d'argent, soit au moyen du cyanure de mercure, en le plaçant dans des tubes de verre peu fusible reliés, à l'aide de tubes capillaires de cuivre et d'un robinet à trois voies, avec un manomètre et une machine pneumatique à mercure.

On obtient facilement des températures fixes de 440 degrés et de 860 degrés avec les vapeurs de soufre et de cadmium. Pour les températures intermédiaires, on s'est servi de l'appareil suivant. Une étuve (fig. 42) est formée de trois enveloppes de terre concentriques *ab*, *N*, *M*, elle est chauffée au gaz; le mouvement de l'air chaud se fait dans l'espace annulaire extérieur de *b* vers *a*, de sorte que la partie intermédiaire *N*, fermée par le haut, est chauffée par toute sa surface, tandis que l'air chaud qu'elle contient, tout en communiquant librement avec le

gaz, ne participe pas à son mouvement. L'enveloppe intérieure *M* fermée par en bas, se trouve ainsi plongée dans un bain d'air chaud et tranquille; elle renferme les tubes à paracyanogène et le thermomètre. Ce dernier est un cylindre *P* de porcelaine, plein d'air sec et communiquant avec un manomètre; c'est l'instrument dont MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost se sont servi pour la mesure des températures élevées (p. 102). Dans l'appareil ainsi disposé, l'enveloppe *c* peut être maintenue pendant plusieurs heures à une température constante.  $\alpha$ ,  $\beta$ , sont des tubes de plomb enroulés autour des deux tiges, et dans lesquels circule constamment un courant d'eau froide, pour empêcher le ramollissement des masticages qui relient les tiges aux appareils manométriques.

A 860 degrés, le paracyanogène se transforme entièrement en cyanogène gazeux,

qui atteint rapidement la pression nécessaire à sa liquéfaction dans les parties froides de l'appareil.

A 440 degrés, il abandonne dans le vide une notable quantité de cyanogène, mais en enlevant ce gaz peu à peu, on observe bientôt que le vide se maintient, ce qui prouve que, simplement condensé par le paracyanogène pulvérulent, il s'est dégagé sous l'action de la chaleur. La transformation du paracyanogène solide en cyanogène gazeux ne commence donc pas encore à cette température.

C'est seulement vers 500 degrés que le changement d'état commence, et à partir de là on constate que le paracyanogène émet du cyanogène gazeux; mais à une température déterminée, la transformation s'arrête dès que ce gaz exerce sur le paracyanogène une certaine pression, sorte de tension maximum qui ne peut être dépassée, et à laquelle les auteurs ont donné le nom de *tension de transformation*. Cette tension augmente à mesure que l'on chauffe davantage, et à une température donnée, la transformation du paracyanogène s'effectue jusqu'à ce que le gaz qui en résulte ait acquis une tension précisément égale à la tension de transformation qui correspond à cette température. Si on enlève du cyanogène, une nouvelle quantité de paracyanogène change d'état jusqu'à ce

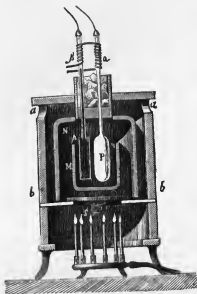


FIG. 42.

que la valeur de la tension de transformation soit atteinte; si au contraire on en introduit sous une pression supérieure à cette tension, une partie se condense à l'état de paracyanogène jusqu'à ce que la pression dans l'appareil soit ramenée à la valeur de la tension de transformation qui convient à la température de l'expérience. Cette transformation se fait donc suivant une loi tout à fait analogue à celle qui régit la vaporisation d'un liquide ou la condensation de ses vapeurs, la tension de transformation jouant, dans le premier phénomène, un rôle tout à fait comparable à celui de la tension maximum de la vapeur, dans le second.

La présence du cyanogène gazeux, condensé dans le paracyanogène pulvérulent, est une cause d'erreur dans la mesure des tensions de transformation. On l'élimine en faisant avec le paracyanogène, longtemps maintenu à la même température, plusieurs déterminations. On expulse chaque fois une certaine quantité de gaz après avoir mesuré la pression, et l'on recommence jusqu'à ce que celle-ci demeurant constante, donne la vraie valeur de la tension de transformation à la température considérée.

Dès qu'on chauffe au delà de 550 degrés une nouvelle difficulté se présente, les tensions semblent à chaque température croître sans limite; c'est qu'alors le cyanogène se décompose lentement en azote et carbone, si bien que la pression observée, somme de celles du cyanogène et de l'azote dont la proportion augmente progressivement, doit croître sans cesse; l'analyse du gaz permet alors de calculer la vraie pression du cyanogène, et de constater que la tension de transformation, constante comme une force élastique maxima de vapeur à une température donnée, croît, comme elle, à mesure que la température à laquelle on opère s'élève davantage. Le tableau suivant contient les résultats des expériences :

Température.	Tensions de transformation
	du paracyanogène.
Degrés	Millimètres.
502	54
506	56
559	123
575	129
587	157
599	275
601	318
629	868
640	1310

2° Acide cyanique. — L'acide cyanurique ordinaire, et son isomère insoluble la cyamélide, se transforment, suivant des lois analogues, en acide cyanique gazeux, dont la pression mesure, à chaque température, la tension de transformation de ses isomères.

La transformation qui ne commence qu'au-dessus de 150 degrés, devient très rapide à 440, mais elle se complique d'une décomposition partielle; aussi, pour éviter cette cause d'erreur, convient-il d'opérer seulement entre 150 et 350 degrés. Entre 150 et 300 degrés environ, on peut se servir d'un tube de verre (fig. 43) renfermant la matière solide et portant latéralement un manomètre de

30 centimètres de long; on commence par faire le vide dans l'appareil, puis on le ferme à la lampe, et on le plonge dans un bain d'huile maintenue à une température constante que mesure un thermomètre T

Vers 250 degrés, le phénomène est tout à fait analogue à celui de la vaporisation d'un liquide, et la colonne de mercure atteint rapidement dans le manomètre une hauteur qui ne varie pas avec la nature cristallisée ou amorphe de la matière solide (acide cyanurique ou cyamélide). Si l'on chauffe plus fort la pression s'accroît, mais elle retombe au bout de quelques heures à sa valeur primitive quand on ramène la température à ce qu'elle était d'abord.



FIG. 43.

La tension de transformation est atteinte d'une façon d'autant plus lente que l'on opère à une température plus basse, et quand on passe d'une certaine température à une autre moins élevée, la transformation de l'acide cyanique gazeux en son isomère solide demande bien plus de temps encore que la transformation inverse du solide en gaz. On observe que l'acide cyanique gazeux se transforme au-dessus de 150 degrés en cristaux d'acide cyanurique transparents et solubles dans l'eau; au-dessous de 150 degrés en cyamélide insoluble et amorphe. Celle-ci, maintenue longtemps à 150 degrés, se transforme d'ailleurs peu à peu en acide cyanurique cristallisé.

L'expérience a montré que l'acide cyanique gazeux se transforme d'autant plus vite en son isomère solide, quand on dépasse la tension limite correspondant à une température donnée, que cette dernière est plus élevée, c'est-à-dire que l'élévation de température facilite le dégagement de chaleur qui accompagne la transformation. Si donc on fait arriver dans une enceinte inégalement chauffée en ses diverses parties, du gaz cyanique sous une pression supérieure à la tension de transformation qui correspond à la température du point le plus chaud, c'est dans celui-ci que se fait la transformation la plus rapide de l'excès de vapeur, que se dépose l'isomère solide, et c'est la pression limite correspondant à cette température qui s'établit au bout de peu de temps. Nous retrouvons ici le principe de la paroi froide, relatif à la condensation des vapeurs, avec cette différence que c'est le point le plus chaud de la paroi dont la température règle dans toute l'étendue de l'enceinte la valeur de la tension de transformation.

En s'appuyant sur ce principe, on peut déterminer aisément à diverses températures les tensions de transformation de l'acide cyanique gazeux en ses isomères. On le prépare en chauffant à 440 degrés, dans un tube C (fig. 44) de l'acide cyanurique ou de la cyamélide; l'acide cyanique gazeux qui se dégage est condensé dans un récipient B maintenu à — 20 degrés, et dès qu'on en a recueilli une quantité suffisante, on sépare le tube C à l'aide d'un coup de chalumeau. D'autre part, un ballon A communiquant avec un manomètre à mercure H est porté à 350 degrés; le manomètre et le tube de communication sont maintenus à 100 degrés par un serpentín métallique SS qui les entoure, et dans lequel circule constamment un courant de vapeur d'eau; on fait le vide

dans le ballon A, puis dans le récipient B, on les met en communication l'un avec l'autre, à l'aide du robinet G, enfin on fait arriver en A de la vapeur d'acide cyanique. La pression augmente rapidement jusqu'à devenir égale à 1200 millimètres, puis elle reste constante, quelle que soit la quantité de vapeur cyanique qui se rend dans le ballon, l'excès se transformant en isomère solide au fur et à mesure de son arrivée; on obtient ainsi la valeur de la tension de transformation à 300 degrés et l'on opérerait de même à toute autre température. On a constaté d'ailleurs qu'on obtient la même valeur de la tension de

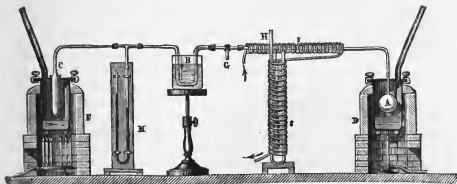


FIG. 44.

transformation à une température donnée, que l'on parte d'un isomère solide pour le transformer en acide cyanique gazeux, ou bien de ce dernier pour le transformer en acide cyanurique ou en cyamélide. Les valeurs de la tension de transformation sont les suivantes :

Température.	Tensions de transformation.
Degrés.	Millimètres.
160	56
170	68
180	94
195	125
215	157
227	180
251	285
330	740
350	1200

M. Wöhler a montré que l'acide cyanique liquide maintenu à zéro se transforme rapidement et totalement en cyamélide; mais pendant que le liquide se transforme, sa vapeur qui sature l'espace libre au-dessus de lui, conserve momentanément son état gazeux et la tension maximum qu'elle avait avant le changement isomérique du liquide. Elle se transforme cependant peu à peu en cyamélide, qui recouvre les parois du verre d'une couche mince et uniforme, pendant qu'à l'intérieur du tube il se fait à la longue un vide absolu.

**De la tension de transformation.** — Les expériences précédentes montrent qu'à une température supérieure à zéro, 200 degrés par exemple, cette transformation de la vapeur est limitée; elle cesse dès que la tension, après avoir diminué peu à peu, a pris une valeur minimum différente de la tension primitive de la vapeur d'acide cyanique, valeur minimum qui est précisément celle de la tension de transformation.

La *tension de transformation* d'une vapeur pour une température donnée, se distingue donc de la *tension maximum* de la même vapeur à la même température, par sa valeur absolue, et par ce fait qu'elle ne s'établit en général que très lentement; ce n'est qu'à des températures élevées que la rapidité avec laquelle s'établit la tension de transformation, devient comparable à la vitesse avec laquelle une vapeur atteint sa tension maximum.

Cette distinction entre la tension de transformation et la tension maximum va nous permettre d'analyser le phénomène complexe présenté par une substance qui, à une même température, peut à la fois se vaporiser et se transformer. On a d'abord une tension maximum de vapeur limitant le phénomène de la vaporisation, puis finalement, et au bout d'un temps plus ou moins long, une tension plus faible quoique constante, qui limite le phénomène de la transformation.

3° Phosphore.. — Le phosphore liquide, porté à une certaine température, 200 degrés par exemple, se transforme en phosphore rouge d'une façon comparable à la production de la cyamélide aux dépens de l'acide cyanique liquide, et cette similitude se poursuit jusque dans les effets calorifiques; en effet, de même que l'acide cyanique liquide devient cyamélide avec dégagement de chaleur et de lumière, de même la transformation du phosphore blanc porté à 280 degrés, en phosphore rouge, détermine une brusque élévation de la température du liquide, qui, d'après Hittorf, monte de 280 à 370 degrés.

Cependant, tandis que vers 280 degrés le phosphore blanc liquide se transforme totalement en phosphore rouge, la vapeur qu'il émet dans ces conditions se montre aussi stable que le gaz cyanique à basse température. Ce n'est que lorsqu'on l'échauffe suffisamment, que la vapeur de phosphore éprouve, comme celle de l'acide cyanique, une transformation partielle: du phosphore rouge prend naissance, comme l'acide cyanurique, aux dépens d'une vapeur, et la transformation cesse quand la pression, après avoir diminué graduellement, atteint une nouvelle limite, ce qui a lieu d'autant plus vite qu'on opère à température plus élevée.

Cette double origine du phosphore rouge complique les expériences faites avec un poids de phosphore supérieur à celui qui est capable de se vaporiser totalement dans un espace déterminé. Lorsqu'il s'agit de mesurer les tensions de transformation, on peut déterminer d'abord approximativement le poids de phosphore capable de se vaporiser, à une température donnée, dans un vase de capacité connue; on prolonge ensuite l'action de la chaleur sur cette vapeur, de manière à la transformer partiellement en phosphore rouge, et quand, au bout d'un certain temps, la transformation s'arrête, la vapeur possède une tension minimum qui est celle de transformation. Cette seconde partie de l'expérience fournit le poids du litre de la vapeur de phosphore, sous une pression égale à la tension de transformation dont on peut ainsi calculer la valeur.



La transformation de la vapeur de phosphore dans une enceinte à températures variables se fait absolument comme celle de l'acide cyanique, suivant un principe qu'on pourrait désigner, par analogie avec celui de Watt, sous le nom de *principe de la paroi chaude*. Si dans une telle enceinte on introduit de la vapeur de phosphore sous une pression supérieure à la tension de transformation qui correspond à la température du point le plus chaud de la paroi, c'est dans cette partie la plus chaude que se formera tout d'abord le dépôt de phosphore rouge aux dépens de la vapeur, jusqu'à ce que la pression de celle-ci soit devenue égale à la tension de transformation qui convient à la température du point le plus chaud; cela permettra de déterminer la valeur de cette tension.

L'appareil suivant (fig. 45) se prête bien à des mesures effectuées d'après ce

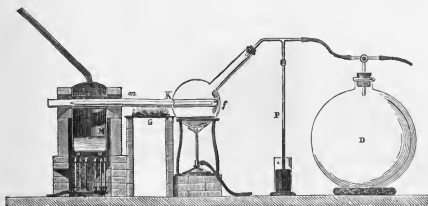


FIG. 45.

principe. Un tube vide d'air, scellé à la lampe, et contenant du phosphore rouge en son milieu *mK*, est chauffé dans cette partie vers 500 degrés, à l'aide d'une grille *G*, tandis que les deux extrémités sont maintenues à des températures différentes, inférieures à 500 degrés; elles étaient, dans les expériences de MM. Troost et Hautefeuille, 350 degrés (mercure bouillant), et 324 degrés (vapeur de bromure de mercure), ou bien, 440 degrés (soufre bouillant) et 420 degrés (soufre bouillant sous la pression de 0<sup>m</sup>,470 mesurée par le manomètre *P*, communiquant avec le réservoir *D* qui contient de l'air sous cette pression). La vapeur provenant du phosphore rouge se répand dans tout le tube et vient se condenser dans l'extrémité la plus froide *f*, dès que sa pression dépasse la valeur de la tension maximum qui correspond à cette partie de l'appareil: cette dernière tension représente donc celle de la vapeur dans l'enceinte. En choisissant convenablement les températures des extrémités (350° et 324°) ou (440° et 420°), on obtient du côté le plus froid du phosphore liquide, et de l'autre une couche mince et uniforme de phosphore rouge, provenant de la transformation allotropique de la vapeur; celle-ci s'effectue dans le point le plus chaud de l'enceinte, tandis que la condensation simple de la vapeur a lieu, suivant le principe de Watt, dans le point le plus froid.

La tension maxima de la vapeur du phosphore est, surtout aux tempéra

ures de 300 à 500 degrés, bien supérieure à sa tensions de transformation à la même température; mais comme la mesure directe des tension maxima offre de grandes difficultés, on y arrive indirectement et sans aucun danger, de la manière suivante :

On chauffe dans un courant de vapeur, de soufre ou de mercure par exemple, un tube vertical de verre, terminé à la partie inférieure par une ampoule qui contient un poids de phosphore ordinaire, un peu plus grand que celui qui, à la température de l'expérience, peut se vaporiser entièrement dans ce tube (fig. 46). Le courant de vapeur circule de haut en bas suivant EMGH, et par suite le tube placé en F arrive à la température qu'il doit atteindre et garder pendant

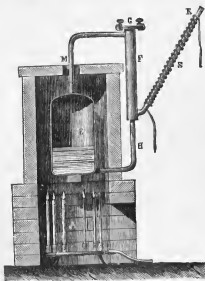


FIG. 46.

toute l'opération, d'abord à sa partie supérieure, ensuite de proche en proche jusqu'à son extrémité inférieure. Après quelques heures de chauffe, le phosphore rouge provenant de la transformation du liquide est tout entier dans l'ampoule, et celui qui résulte de la transformation de la vapeur tapisse d'un enduit rouge les parois du tube. La somme des poids de cet enduit et du phosphore resté en vapeur donne le poids total de la vapeur qui s'était formée d'abord, et permet par suite de calculer la tension maximum correspondante. Cette méthode est générale et permet de mesurer la tension maximum de la vapeur d'un corps qui est susceptible de se vaporiser et de se transformer, à la seule condition que le produit de la transformation du liquide en excès reste tout entier dans l'ampoule inférieure qui termine le tube.

Pour opérer à des températures autres que 350 ou 440 degrés, on introduit lentement les tubes à ampoule *t*, de bas en haut, dans un cylindre vertical N en fer (fig. 47), bouché à sa partie supérieure, ouvert en N par le bas et maintenu à température constante dans un bain de plomb fondu F. Après un temps suffi-

sant pour que le tube soit tapissé d'un enduit de phosphore rouge, résultant de la transformation partielle de la vapeur, on le retire rapidement, et on le met à refroidir sur un plan incliné, pour que le phosphore provenant de la condensation de la vapeur se dépose le plus loin possible de l'ampoule qui contient le

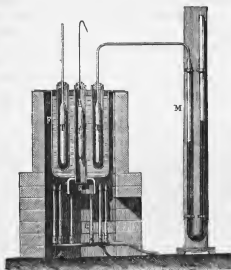


FIG. 47.

phosphore non vaporisé. La température est déterminée à l'aide d'un thermomètre à air T M au moment où l'on retire le tube à phosphore. Voici quelques résultats :

Température.	Tensions maxima.	Tensions de transformation.
—	—	—
Degrés.	Atmosphères.	Atmosphères.
360	3,2	0,12
440	7,5	1,75
487	»	6,80
494	18,0	»
503	21,9	»
510	»	10,8
511	26,2	»
531	»	16,0
550	»	31,0
577	»	56,0

La tension de transformation est donc, pour chaque température, bien différente de la tension maximum correspondante, et l'on voit que les phénomènes de transformation du phosphore présentent avec ceux qui caractérisent la transformation de l'acide cyanique et de ses isomères, un parallélisme complet.

**Lois des transformations allotropiques avec changement d'état.** — Ainsi, l'étude de ces transformations isomériques ou allotropiques montre que, sem-

blement à celles de la dissociation, les lois qui régissent les transformations aux dépens des vapeurs sont analogues à celles de la vaporisation.

En appelant *tension de transformation* celle qui limite une transformation, et réservant l'expression de *tension maximum de vapeur* pour désigner, ainsi qu'on le fait en physique, la pression que supporte une vapeur au contact du corps qui l'émet, cette distinction nette et précise, entre la tension maximum d'une vapeur et la tension de transformation, permet de comprendre le phénomène complexe présenté par une substance qui, à une même température, peut se vaporiser et se transformer. On a d'abord, pendant un temps plus ou moins long, une tension maximum de vapeur, limitant le phénomène de la vaporisation, puis, finalement, une tension minimum qui limite celui de la transformation.

Toutefois, malgré l'analogie frappante qui existe entre les phénomènes de transformations allotropiques, et ceux de formation et de condensation des vapeurs, ils présentent de notables différences. La vaporisation d'un corps considéré sous deux états différents, comme l'eau et la glace, à une même température, est limitée dans les deux cas par une seule et même tension de vapeur, tandis que les matières capables de se vaporiser et de se transformer présentent successivement deux tensions différentes, correspondant, l'une à la vaporisation, l'autre à la transformation; mais tandis que vaporisation et transformation se séparent ainsi, elles se rapprochent en ce que toutes deux sont limitées par une tension constante à une température donnée, et qui croît en même temps que cette température. Il faut remarquer enfin que le principe de la paroi froide relatif à la condensation des vapeurs est remplacé, lorsqu'il s'agit de transformation, par un principe tout à fait analogue; seulement dans son énoncé le point le plus chaud de l'enceinte joue le rôle qui, au cas précédent, appartenait à la région la plus froide, pour régler la valeur de la tension limite au moment où l'équilibre définitif est atteint.

Telles sont, d'après les travaux de MM. Troost et Hautefeuille, les lois de la transformation du cyanogène, de l'acide cyanique et du phosphore, lois qui, reconnues sur trois corps si différents par leur nature et leurs propriétés, paraissent devoir s'appliquer en général aux transformations allotropiques des corps vaporisables. Ces résultats infirment certaines conclusions des expériences publiées, en 1865, par M. Hittorf, qui admet que les deux états du phosphore présentent chacun une tension maximum de vapeur distincte, et que la force élastique de la vapeur de phosphore ordinaire, après avoir diminué pendant la formation du phosphore rouge, atteint une limite qui reste toujours supérieure à celle que l'on obtient en partant de ce dernier. Cette contradiction peut s'expliquer par le fait que les expériences de M. Hittorf, exactes d'ailleurs, n'avaient pas été suffisamment prolongées. Du reste, dans un travail publié en 1871, M. Lemoine avait déjà montré que, contrairement à l'opinion de M. Hittorf, on obtient à 440° la même limite, en partant des deux états allotropiques du phosphore, pourvu que l'expérience dure un temps très long. C'est bien ce que MM. Troost et Hautefeuille avaient établi, dès 1868, pour l'acide cyanique et ses isomères.

## § 21. — CHANGEMENTS D'ÉTAT ALLOTROPIQUE SANS CHANGEMENT D'ÉTAT PHYSIQUE.

A côté des phénomènes que nous venons d'étudier, il en faut placer d'autres dans lesquels la transformation allotropique s'effectue sans qu'il y ait changement d'état dans l'acception ordinaire du mot, en ce sens que le corps qui se transforme reste solide, liquide, ou gazeux, comme avant la transformation, tout en acquérant des propriétés nouvelles. Nous allons trouver, par exemple, un grand nombre de corps qui, sans quitter l'état solide, éprouvent d'importantes modifications.

**Métalloïdes. — Soufre.** — Le soufre solide peut affecter trois formes bien différentes : tantôt il cristallise en prismes ou en octaèdres, tantôt il est amorphe ; il résulte des recherches de M. Ch. Sainte-Claire Deville que des dissolutions de soufre dans la benzine, saturées à la température d'ébullition de ce liquide, déposent entre 80 et 75 degrés, quand on les soumet à un refroidissement lent, des prismes et quelques octaèdres ; mais tandis que ceux-ci restent transparents, les premiers deviennent presque instantanément opaques. Leur transformation est d'autant plus lente que la température du liquide est plus basse, et le moindre contact suffit pour la déterminer ; la surface perd son poli, et se couvre, parallèlement à certains plans de clivage, d'une foule de petites aspérités qui sont des pointements d'octaèdres symétriquement placés par rapport à l'axe du prisme. Ces phénomènes se produisent à des températures d'autant plus hautes, que les dissolutions que l'on emploie sont plus concentrées, et au-dessous de 22 degrés, il ne se forme plus que des octaèdres, parfois très allongés, dont l'angle est de  $106^{\circ},38$ . Ainsi, entre 22 et 110 degrés, le soufre peut être regardé comme passant deux fois de la forme octaédrique à la forme prismatique, et comme oscillant entre ces deux formes, qui d'ailleurs possèdent des densités différentes ; seulement l'une d'elles est un état d'équilibre instable, qui, sous l'influence d'une faible variation de température, tend à se transformer en la seconde

Le soufre amorphe est insoluble à froid, comme à chaud, dans le sulfure de carbone. Si on l'expose pendant plusieurs heures, dans un flacon hermétiquement fermé, à l'action de la vapeur d'eau bouillante, on observe qu'à cette température, et même un peu au-dessous, il se transforme entièrement sans cesser d'être solide ; d'opaque et floconneux qu'il était, il devient transparent et grenu, en même temps son volume diminue, et il devient facile à mouiller par l'eau ; enfin il acquiert la densité 2,07 du soufre octaédrique et peut alors se dissoudre sans aucun résidu dans le sulfure de carbone ; cette transformation s'effectue avec dégagement de chaleur. Enfin, tandis que le soufre amorphe et insoluble est violemment attaqué dès 80 degrés par l'acide azotique, et qu'il y disparaît entièrement, le soufre cristallisé dégage à peine quelques vapeurs rutilantes au contact de cet acide en ébullition.

M. Schützenberger a montré que le soufre octaédrique, qui se dépose quand on évapore à la température ordinaire une dissolution dans le sulfure de carbone, peut aussi s'obtenir sans l'intermédiaire d'un dissolvant. On fond du soufre dans un matras terminé par un col capillaire, on laisse refroidir lente-

ment, et quand il est en surfusion on voit souvent, à la température de 90 degrés, se former au milieu du liquide des cristaux transparents qui ont même densité que lui, et qui sont nettement octaédriques comme les cristaux naturels.

M. Gernez a fait voir qu'une solution sursaturée de soufre dans la benzine ou le toluène donne, à 15 degrés, des prismes ou des octaèdres à volonté, suivant la nature du germe cristallin que l'on introduit à son intérieur.

Magnus admet que le soufre insoluble dans le sulfure de carbone, maintenu quelque temps à 100 degrés, puis lavé au sulfure de carbone, chauffé de nouveau à 100 degrés, puis lavé, etc., donne du soufre noir insoluble dans ce même liquide. Celui-ci, porté quelque temps à 140 degrés, puis refroidi, durcit et donne une masse cristalline brun rouge que le sulfure de carbone dissout, en se colorant en rouge intense; cette dissolution évaporée fournit, en séparant les produits qui se déposent, des cristaux de plus en plus rouges, et finalement il reste une eau mère qui se solidifie elle-même en une masse rouge compacte, devenue insoluble dans le sulfure de carbone; cette matière, exposée longtemps à 100 degrés, devient soufre jaune soluble, aussi bien que par la distillation. Il y aurait donc, d'après ce savant, outre les variétés octaédrique, prismatique et amorphe, deux variétés rouges, l'une soluble, l'autre insoluble, et enfin du soufre noir. Il serait intéressant de reprendre ces expériences.

Enfin, M. Wöhler a constaté que lorsqu'on verse de l'eau saturée d'acide sulfhydrique dans une dissolution de perchlorure de fer, on obtient un précipité de soufre qui, d'abord bleu foncé, pâlit peu à peu, et donne, au bout de quelques instants, une liqueur laiteuse et blanche, dans laquelle le soufre tenu en suspension a repris la couleur ordinaire, blanc légèrement jaunâtre, du soufre récemment précipité.

**Sélénium.** — Le sélénium se comporte d'une manière analogue. En effet, si l'on en chauffe au delà de 217 degrés une certaine quantité, puis qu'on le refroidisse rapidement de 30 à 40 degrés, on voit en le maintenant quelque temps à cette température, le thermomètre monter avec rapidité de 20 degrés environ, pendant que toute la masse devient cristalline et se remplit de cavités tapissées de cristaux. De même le précipité amorphe, très volumineux et soluble dans le sulfure de carbone, que l'on obtient en décomposant de l'acide sélénieux par l'acide sélénhydrique, se transforme rapidement en cristaux si on le mouille avec une petite quantité de sulfure de carbone.

Lorsqu'on chauffe le sélénium métallique de manière à le fondre, puis qu'on le refroidit rapidement, il devient brun foncé, vitreux et isolant; à la suite d'un refroidissement très lent au contraire, sa surface devient terne et plombée, sa masse granuleuse ou cristalline, et son aspect métallique. Hittorf a trouvé que cette dernière variété conduit l'électricité à la température ordinaire; sa conductibilité augmente à mesure qu'on chauffe jusqu'au point de fusion, et elle diminue brusquement au moment du changement d'état. Le passage d'une forme du sélénium à l'autre est accéléré par son exposition à la lumière solaire, et en 1872, MM. May et Willoughby Smith ont découvert que la conductibilité électrique est plus grande quand le sélénium est éclairé que lorsqu'il est plongé dans l'obscurité. Elle augmente en raison directe de la quantité de lumière

reçue, tandis que la température n'influe pas d'une manière notable sur les résultats obtenus.

La variété la plus sensible s'obtient, suivant les indications de M. W. Siemens, en refroidissant avec une extrême lenteur du sélénium maintenu pendant plusieurs heures à 210 degrés. La conductibilité est quinze fois plus grande à la lumière du soleil que dans l'obscurité.

M. Graham Bell a appliqué cette remarquable propriété du sélénium à la transmission des sons par l'intermédiaire de rayons lumineux. En plaçant dans un même circuit un téléphone ordinaire et une surface de sélénium préparée d'une façon particulière (p. 470), on peut entendre, pour ainsi dire, dans ce téléphone toutes les variations d'intensité éprouvées par le rayon de lumière qui tombe sur la surface du sélénium. Celui que MM. Tainter et Bell emploient est chauffé simplement dans une étuve à gaz; bientôt sa belle surface polie se ternit et se recouvre d'un nuage semblable à un léger voile d'humidité; cette apparence augmente, et bientôt toute la surface devient granuleuse et cristalline. On n'a plus alors qu'à refroidir le sélénium sans précaution particulière, en le retirant de l'étuve.

*Phosphore.* — Sans étudier en détail les deux variétés, rouge et blanche, si nettes de ce corps, remarquons que le phosphore rouge peut offrir des aspects bien différents, selon la température à laquelle il a été soumis. Préparé à 265 degrés, il se présente en masse d'un rouge magnifique, à cassure vitreuse, rappelant par son éclat celle du réalgar. Obtenu à 440 degrés, il est rouge orangé, à cassure terne et grenue; au-dessus de 500 degrés, il reprend de la compacité et une couleur gris violacé très vif.

Le phosphore préparé vers 580° a une cassure conchoïde, et les fragments minces, qui sont transparents, semblent indiquer que la masse a dû éprouver un commencement de fusion. A cette température, du reste, le phosphore rouge cristallise, soit que les cristaux rouge rubis se développent à l'intérieur de la masse, rappelant les géodes de quartz hyalin dans les agates, soit que, moulé sur le tube de verre dans lequel se fait l'expérience, il reste d'apparence amorphe à la surface, tandis que sur toute la hauteur son axe est occupé par des cristaux très déliés, formant un feutrage divergent.

Les variétés qui cessent d'être modifiées par une nouvelle chauffe d'un grand nombre d'heures, à une même température, passent les unes aux autres par nuances insensibles, quand on les porte à une température plus élevée, maintenue longtemps constante. La densité varie d'une manière continue dans les échantillons formés à des températures graduellement croissantes, comme le montre le tableau ci-dessous :

Température de préparation du phosphore.	Densité à zéro.
—	—
Degrés.	
265	2,148
360	2,19
500	2,293
580 fondu.	»
580 cristallisé.	2,34

La chaleur de combustion, ordinairement liée intimement à la densité, varie comme cette dernière.

**Métaux.** — Les métaux sont aussi sujets à présenter des phénomènes du même ordre; nous avons vu (p. 150, 152), que le nickel qui a absorbé et dégagé plusieurs fois de suite de l'hydrogène, tombe en poussière; l'antimoine, obtenu par Gore dans l'électrolyse de certaines de ses dissolutions, peut s'oxyder à l'air en détonant, tandis que l'antimoine fondu ordinaire ne s'altère en rien.

**Cuivre.** — M. Schützenberger a trouvé que le cuivre déposé par l'électrolyse de l'acétate est cassant, dépourvu de malléabilité, et facile à réduire en poudre impalpable; son poids spécifique est 8, alors que celui du métal ordinaire est 6,9. Mis en poudre sèche au contact de l'air, il en absorbe l'oxygène à la température ordinaire et noircit en devenant oxyde noir; une dissolution d'acide azotique au dixième, l'attaque immédiatement en dégageant du protoxyde d'azote, tandis que le cuivre ordinaire est à peine attaqué, et quand il l'est, par de l'acide plus concentré, c'est du bioxyde d'azote qui se produit; la chaleur, le contact prolongé d'une solution étendue d'acide sulfurique, déterminent la transformation de ce cuivre en la variété habituelle, et cela avec dégagement de chaleur. Le métal ainsi obtenu par voie électrolytique ne contient pas d'hydrogène condensé qui aurait pu en modifier les propriétés.

**Plomb.** — Quand on électrolyse une solution de potasse, en prenant comme électrode positive une lame de plomb, il se dégage de l'hydrogène au pôle négatif, du plomb se dissout, et bientôt se dépose à son tour sous la forme d'une volumineuse éponge grise qui, lavée et séchée dans le vide, donne un métal que le contact de l'air à la température ordinaire, transforme en moins d'une heure en oxyde jaune cristallin.

**Étain.** — Le froid produit sur lui une transformation remarquable; les employés russes des entrepôts d'étain savent que, sous l'influence d'une température très basse, ce métal éprouve une modification particulière à laquelle ils donnent le nom de *Nerstreubares Zinn* (étain éparpillé): les blocs d'étain deviennent cassants, leur surface boursouflée; les uns offrent par places un aspect granuleux ou sableux, les autres se transforment en métal filamenteux, et parfois la surface de certains fragments est recouverte d'aiguilles cristallisées. L'étain ainsi modifié par un froid excessif perd en outre son brillant métallique et devient gris, mais quand on le chauffe, cette teinte disparaît rapidement et le métal reprend son éclat habituel, en même temps qu'il diminue notablement de volume. On s'en assure en prenant deux vases clos que l'on remplit de cette poudre d'étain, et chauffant l'un d'eux seulement; le volume du métal qu'il contient se réduit de beaucoup, alors que celui de l'autre ne change pas. En exposant le premier à la température de congélation du mercure, il reprend sa couleur grise et son volume primitifs. M. Fritsche cite, à ce sujet, le fait d'une grande quantité de boutons d'uniforme, en étain, qui étaient déposés dans un magasin, et qui, au moment d'une inspection, furent trouvés transformés en une masse informe de métal pulvérulent.



M. Schertel a examiné des bagues et des médailles d'étain à peu près pur, qui avaient séjourné trois à quatre siècles dans une boîte en bois, placée dans une niche murée de la cathédrale de Freiberg. Tous ces objets, sauf cinq bagues demeurées intactes, avaient subi la modification grise : ils étaient gris de plomb, et si cassants, que le plus petit choc suffisait à les briser. Cette modification diffère de la précédente, décrite par Fritsche, par sa grande tendance à se fendiller et à se réduire en poussière ; elle est remarquable par son instabilité. L'étain examiné par Fritsche, chauffé à 35°, prend une couleur plus claire, et se transforme en métal ordinaire ; celui-ci s'est comporté de même à 59°, avec une forte contraction. L'étain de Freiberg avait pour densité 5,797, celui de Fritsche 5,952, tandis que celle de l'étain ordinaire est égale à 7,3 environ.

**Corps composés. — Oxyde de fer.** — Si les corps simples présentent ces transformations remarquables, les corps composés n'en sont pas exempts. Ainsi, parmi les oxydes, l'oxyde magnétique de fer préparé entre 350 et 400 degrés, par l'action de l'hydrogène ou de l'oxyde de carbone sur le sesquioxyde de fer, est très différent de celui qui a été obtenu à température plus élevée ; sa densité est 4,86, il est combustible, attaquant par l'acide azotique concentré, et le grillage le transforme en sesquioxyde ; le second, au contraire, possède une densité égale à 5,09, il ne se suroxyde pas à l'air, et n'est pas attaqué par l'acide azotique concentré.

On peut rapprocher de ce fait ceux qui ont été observés par M. Péan de Saint-Gilles. L'acétate de fer chauffé à 100 degrés pendant vingt-cinq à trente heures, donne une liqueur qui, par réflexion, paraît opaline et comme trouble, tandis qu'elle est limpide si on la regarde par transparence. Elle a perdu la saveur des sels de fer pour prendre celle de l'acide acétique, et une trace d'acide sulfurique ou d'un sel alcalin en précipite tout le métal sous la forme d'un oxyde rouge brun, insoluble à froid dans les acides les plus concentrés, soluble à chaud dans l'acide chlorhydrique, mais non dans l'acide azotique. Séparé de son eau mère et mis en contact avec de l'eau distillée, le précipité disparaît en formant une dissolution opaline rouge brique, comme la liqueur primitive, et de laquelle les acides séparent un dépôt d'oxyde de même couleur, grenu, très divisé, se rassemblant avec facilité et qui ne ressemble en rien à l'hydrate ordinaire de sesquioxyde. C'en est une modification allotropique qui se distingue encore en ce qu'elle ne présente jamais, quand on la chauffe, le phénomène d'incandescence que l'on observe avec le sesquioxyde ordinaire, au moment où, sous l'influence de la chaleur, il se transforme en une substance insoluble dans les acides.

**Alumine.** — L'hydrate d'alumine est susceptible d'éprouver une modification du même genre. M. Tommasi a reconnu que cette matière, obtenue en précipitant par l'ammoniaque une dissolution d'alun, se modifie au bout d'environ trois mois, quand on l'abandonne dans l'eau. Tout en conservant ses trois équivalents d'eau, cet hydrate, qui primitivement se dissolvait sans difficulté dans les acides et les alcalis, y est devenu, comme l'alumine calcinée, insoluble ou fort peu soluble. De plus, tandis que l'alumine normale forme, avec son chlorure, un oxychlorure, cette combinaison n'a plus lieu avec l'alumine modifiée.

*Acides arsénieux et antimonieux.* — M. Debray a montré que ces acides sont capables de présenter deux états moléculaires particuliers, stables à deux températures différentes, et qui correspondent du reste à deux formes cristallines incompatibles entre elles. Les prismes d'acide antimonieux ou d'acide arsénieux, que l'on obtient à température plus ou moins élevée, sont cependant stables encore aux températures ordinaires, tandis que les cristaux formés dans ces conditions sont octaédriques. M. Debray a pu, par exemple, obtenir simultanément les différentes formes d'acide arsénieux, en en plaçant dans un tube de verre fermé et maintenu verticalement, la partie supérieure étant portée à 200 et la partie inférieure à 400 degrés; après refroidissement de l'appareil on trouve, au fond, de l'acide vitreux, en haut de beaux octaèdres, et des prismes dans la région intermédiaire.

*Alliages du rhodium.* — M. Debray a également établi qu'il existe des alliages du rhodium avec le zinc ou le plomb (80 rhodium, 20 zinc), qui peuvent exister à deux états isomériques, sous lesquels ils présentent des réactions chimiques très différentes; la modification qui renferme la plus grande quantité de chaleur étant naturellement la plus altérable. Ainsi, l'alliage précédent (p. 156) de zinc et de rhodium est une substance noirâtre qui, chauffée dans le vide, déflagre avec vivacité vers 400°, sans dégagement appréciable de gaz. Le produit de la déflagration a pris l'aspect et l'éclat métalliques qu'il ne possédait pas auparavant, et il est devenu à peu près insoluble dans l'eau régale, qui dissout, au contraire, avec une extrême facilité la substance qui n'a pas déflagré. On a donc là des modifications isomériques de véritables alliages, susceptibles de se transformer, par une simple élévation de température, en alliages ordinaires, avec dégagement considérable de chaleur, et parfois de lumière.

*Acide sulfurique.* — M. Marignac a décrit deux variétés très distinctes d'acide sulfurique anhydre, et toutes deux solides. L'une d'elles, qui fond très facilement vers 18 degrés, s'obtient soit en distillant, soit en portant à température un peu élevée, de l'acide anhydre ordinaire; la seconde modification provient de la première qui, une fois solidifiée et abandonnée à elle-même, se transforme et ne fond plus qu'à 100 degrés; si même elle fond à cette température c'est peut-être seulement parce qu'alors elle se volatilise et revient au premier état.

*Oxydes.* — Certains oxydes, lorsqu'on les chauffe à une température convenable, dégagent tout à coup une grande quantité de chaleur, parfois même de la lumière, en même temps que les propriétés de la substance sont complètement modifiées: tels sont, par exemple, les oxydes de chrome et de fer ( $\text{Cr}^2\text{O}^3$  et  $\text{Fe}^2\text{O}^3$ ), la zircone, les acides titanique, tantalique, niobique, etc. Certains silicates, tels que l'orthite, la gadolinite, offrent le même dégagement de lumière, en même temps que leur densité augmente et que leur chaleur spécifique diminue; la samarskite présente un phénomène inverse, c'est sa chaleur spécifique qui a augmenté après l'incandescence, tandis que la densité est devenue plus forte qu'avant.

**Iodure de mercure.** — Le biiodure de mercure existe sous deux formes cristallines : rouge à la température ordinaire, il devient jaune à 126 degrés, et la transformation s'effectue avec absorption de chaleur; la couleur passe au rouge brun quand on chauffe le sel entre 126 et 200 degrés. Fondu, l'iodure de mercure se solidifie à 200 degrés en une masse rouge brun qui devient promptement jaune, et qui à 125 degrés reprend la forme octaédrique rouge. Il peut rester jaune à la température ordinaire, mais alors un frottement suffit pour déterminer la transformation qui s'effectue d'elle-même en quelques heures et avec dégagement de chaleur. Les propriétés du sel sous les deux formes sont différentes comme la force vive intérieure qui anime leurs particules; MM. Rodwell et Eller ont trouvé :

Densité à 0° .....	6,297
A 126° octaédrique (rouge).....	6,276
A 126° prismatique (jaune).....	6,225
A 200° solide.....	6,179
A 200° liquide.....	5,286

Pendant le passage de la variété rouge à la variété jaune à 126 degrés, le volume de la matière s'élève brusquement de 0,00720. Du reste, le coefficient de dilatation cubique est aussi variable, il est :

De 0 à 126 degrés.....	0,00003147
De 129 à 200 degrés.....	0,06010029

**Influence de la trempe.** — *Verre.* — La trempe est aussi une cause remarquable de modification des corps solides, et le verre en offre un exemple intéressant. MM. de Luynes et Feil ont constaté que le verre trempé ne peut être entamé avec la scie, le foret ou la lime, sans qu'il éclate comme le ferait une lame batavique, sauf dans quelques cas particuliers. Ainsi, un disque peut être percé en son centre, mais il éclate partout ailleurs; une plaque carrée qui, dans la lumière polarisée, présente une croix noire dont les branches sont parallèles aux côtés du carré, peut être sciée suivant ces directions-là seulement sans éclater; d'une manière générale, le verre trempé est dans un état tout particulier d'équilibre, et l'on ne peut le couper que si les morceaux qui résultent de la section sont tels, qu'ils puissent prendre eux-mêmes un nouvel état d'équilibre, stable dans les conditions de l'expérience. Au moment de la trempe la densité diminue et le volume augmente, tout comme cela aurait lieu si l'on exerçait, aux différents points de la surface, une traction considérable.

M. Salleron a observé que des aréomètres plongés pendant quelques jours dans un liquide chauffé à 95 degrés et contenant par litre 115 grammes de sucre et 91 de cendres (chlorure de potassium et sels organiques de potasse), diminuent de 0<sup>sr</sup>,5 à 0<sup>sr</sup>,6 en huit jours; en outre, ils subissent une déformation due à un commencement de ramollissement. Après peu de jours ils se fendent et se brisent, suivant des fissures arrondies et contournées; les réservoirs primitivement cylindriques sont ondulés et boursoufflés. Il semble donc résulter de là que, dans certaines conditions, une température inférieure à 100 degrés suffit pour ramollir le verre et lui faire subir d'importantes modifications moléculaires.

**Métaux.** — M. I. Pierre a examiné l'influence de la trempe ou du recuit sur un certain nombre de métaux, et il a cherché en particulier comment la densité varie dans ces circonstances. Le tableau suivant donne une partie de ses résultats :

	Recuit à :	Trempe à : Degrés.	Densité.
Fer forgé.....	rouge sombre....	0	7,62822
	rouge sombre....	—	7,62529
	blanc naissant....	0	7,62516
	blanc naissant....	—	7,62810
	blanc soudant....	0	7,62628
	blanc soudant....	—	7,61413
Acier fondu.....	rouge sombre....	0	7,82558
	rouge sombre....	—	7,82836
	rouge cerise....	0	7,79698
	rouge cerise....	—	7,82891
	blanc soudant....	0	7,85726
	blanc soudant....	—	7,82445
Cuivre.....	rouge cerise....	0	8,85259
	rouge cerise....	—	8,86882
	blanc fondant....	0	8,85221
Zinc.....	fondu.....	—	7,16505
	186°.....	0	7,17293
	200°.....	0	7,16943
	300°.....	0	7,16760
	360°.....	0	7,16679
Argent.....	fondu.....	—	10,48931
	rouge cerise....	0	10,48417
Antimoine.....	fondu.....	—	6,73781
	360°.....	0	6,72530

Une grande quantité de corps peuvent, en définitive, éprouver, tout en gardant l'état solide, d'importantes modifications, et en particulier changer de forme cristalline; nous citerons encore l'arragonite qui, chauffée, se transforme brusquement en spath d'Islande en dégageant de la chaleur; l'azotate de potasse qui peut cristalliser en prismes ou en rhomboédres; etc. Tous ces exemples montrent bien la manière générale dont s'opèrent ces transformations, alors qu'il n'y a pas changement d'état, dans le sens ordinairement attribué à cette expression.

**Matières gazeuses.** — *Ozone.* — Un gaz peut, tout en gardant son état, éprouver des changements de même nature: tel est l'ozone produit par l'action de l'électricité sur l'oxygène et avec absorption de chaleur. Une température de 250 degrés, quelques instants maintenue, suffit pour le ramener à l'état d'oxygène qu'il reprend d'ailleurs de lui-même, comme l'a constaté M. Berthelot, à la température ordinaire au bout d'un temps suffisamment long. Or, on sait que l'ozone diffère de l'oxygène par ses propriétés bien autrement actives, et en particulier par sa densité qui est une fois et demie celle de ce gaz; M. Soret a montré qu'elle ne dépend pas de la température, au moins entre

certaines limites, non plus que de la pression du mélange d'ozone et d'oxygène sur lequel les mesures sont effectuées.

Expériences de MM. Hautefeuille et Chappuis. — MM. Hautefeuille et Chappuis, après avoir constaté que le mélange d'oxygène et d'ozone se conserve sans altération sensible, une fois qu'on le soustrait à l'action des décharges électriques, quand on le maintient au-dessous de zéro, ont pu étudier un certain nombre de propriétés de ce dernier corps. Ces savants ozonisent l'oxygène en le faisant séjourner un quart d'heure dans un appareil à décharges alternatives, maintenu à  $-23$  degrés dans du chlorure de méthyle, et remplissent du mélange très chargé en ozone, un des réservoirs à tube capillaire de l'appareil de M. Cailletet, réservoir refroidi lui-même à  $-23$  degrés. Tout en maintenant le mélange gazeux à cette température, on le comprime avec lenteur dans ce tube capillaire par du mercure refroidi à zéro. Ce métal se recouvre à la surface d'une sorte de vernis solide, qui en limite très rapidement l'attaque, mais on doit prendre de grandes précautions pour éviter l'échauffement du gaz par la compression. Dès les premiers coups de piston le tube capillaire devient bleu d'azur, et la coloration s'accroît à mesure qu'on réduit le volume du gaz; quand par la compression, la tension de l'ozone est devenue de plusieurs atmosphères, il est bleu indigo, et le ménisque de mercure, vu à travers lui, est bleu d'acier; il reprend sa couleur habituelle et son aspect métallique quand on diminue la tension de l'ozone, en même temps que la couleur bleue de ce dernier devient moins intense.

On peut employer aussi de l'oxygène ozonisé à la température ordinaire dans un appareil à effluves, en le refroidissant à  $-23$  degrés. Il est possible d'amener l'ozone à y posséder une tension de 10 atmosphères et de le conserver des heures entières dans ces conditions, en ayant soin de séparer le gaz du mercure par une colonne d'acide sulfurique. On constate alors que l'ozone est un gaz d'un beau bleu d'azur, sa couleur est assez intense pour être aperçue dans un tube de 1 millimètre de diamètre intérieur, dans une salle peu éclairée, quand on décuple sa densité.

La couleur bleue caractéristique de l'ozone peut être perçue encore, lorsque sa tension n'est que de quelques millimètres, et on la retrouve à toutes les pressions, en examinant le gaz sous une épaisseur suffisante. On la rend manifeste en interposant entre l'œil et une surface blanche, un tube de 1 mètre de long traversé par le courant d'oxygène qui a passé dans l'appareil à effluves de M. Berthelot. La couleur du gaz rappelle alors la teinte bleue du ciel, plus ou moins foncée, suivant que l'oxygène est plus ou moins riche en ozone; la couleur bleue disparaît dès qu'on interrompt l'effluve, et que le tube n'est plus traversé que par de l'oxygène pur.

Le mélange préparé à  $-23$  degrés contient assez d'ozone pour qu'on observe un épais brouillard blanc quand on le détend après l'avoir comprimé à 75 atmosphères, tandis que l'oxygène pur doit être comprimé à 200 pour donner par une brusque détente, la formation momentanée d'un brouillard, signe certain de liquéfaction ou de solidification; une étude comparative entre le mélange d'ozone et d'oxygène, et ceux d'acide carbonique et d'oxygène, montre que

l'ozone doit être un peu moins facile à liquéfier que l'acide carbonique.

Le mélange d'ozone et d'oxygène, contenant un gaz explosif, doit être comprimé lentement et refroidi, sinon il se détruit avec dégagement de chaleur et de lumière; on a une forte détonation accompagnée d'un éclair jaunâtre. L'ozone se place donc à côté des gaz explosifs, sa transformation en oxygène dégage, comme l'a établi M. Berthelot,  $14^{\text{cal}},8$  par équivalent ( $\text{O}^3 = 24 \text{ gr.}$ ), et comme eux il est susceptible d'une brusque décomposition. Celle-ci a lieu même avec l'oxygène ozonisé à la température ordinaire; en le comprimant brusquement dans un tube capillaire maintenu à 25 degrés on détruit souvent l'ozone avec explosion.

L'ozone que l'on obtient par l'action de l'effluve sur un courant d'air sec refroidi à  $-23$  degrés, ne donne pas de liquide visible quand on le comprime à 200 atmosphères. Si l'on refroidit la partie supérieure du tube capillaire à  $-88$  degrés dans le protoxyde d'azote liquide, l'intensité de la coloration augmente notablement dans cette partie, et l'ozone à  $-88$  degrés est trois à quatre fois plus coloré que le même corps à  $-23$  degrés.

MM. Hautesfeuille et Chappuis ayant constaté que le point de condensation de l'ozone est voisin de celui de l'acide carbonique, ont essayé de le liquéfier en lui ajoutant de cet acide de manière à diminuer le retard considérable que la présence d'une forte proportion d'oxygène, gaz difficilement condensable, apporte à la liquéfaction.

Si l'on comprime lentement dans un tube capillaire maintenu à  $-23$  degrés un mélange d'acide carbonique et d'oxygène ozonisé à très basse température, on obtient un liquide nettement séparé du gaz par un ménisque, mais, au lieu d'être incolore comme l'est ordinairement l'acide carbonique liquéfié, il est franchement bleu, comme le gaz qui le surmonte; cet état persiste tant que dure la pression, mais si l'on détend légèrement les gaz pour les comprimer immédiatement de nouveau, on voit au-dessus du mercure une colonne bleu d'azur beaucoup plus colorée que le gaz; le froid de la détente a déterminé un nuage épais formé d'acide carbonique et d'ozone, liquides ou solides, car ce dernier est alors bien au-dessous de son point critique, et la liquéfaction abondante d'acide carbonique, que produit la compression, entraîne une partie de cet ozone; bientôt ce dernier ainsi recueilli se diffuse, l'atmosphère du tube ne contenant pas sa vapeur à l'état de saturation, aussi la coloration du liquide diminue-t-elle, et au bout de quelques minutes il a repris la même nuance que le gaz qui le surmonte. Ces faits permettent de prévoir qu'en comprimant à très basse température le mélange d'oxygène et d'ozone préparé à  $-88$  degrés et qui contient plus de 50 centièmes d'ozone, on aurait un liquide bleu très foncé.

M. Chappuis a trouvé en outre que le spectre d'absorption de l'oxygène ozonisé par l'effluve, observé avec un spectroscopé à un ou à deux prismes, présente onze bandes obscures très nettes dans la portion ordinairement visible du spectre; en les comparant aux bandes telluriques décrites par Angström, il a constaté que la bande  $\alpha$  de ce savant correspond à l'une des bandes de l'ozone située dans l'orangé; il en est de même d'une bande située entre  $\alpha$  et la raie D, bande qui s'étend de 606 à 613, et d'une autre  $\delta$  qui s'étend de 568 à 581, voisine de la raie D dans le jaune; la stabilité de l'ozone à faible pression et à

basse température en fait un élément important des hautes régions atmosphériques; sa couleur bleue joue donc certainement un rôle dans la coloration du ciel, qui peut-être même est due uniquement à sa présence.

*Vapeur de soufre.* — M. Troost a montré que la vapeur de soufre se comporte comme l'ozone; en effet à 440 degrés et à très basse pression (104<sup>mm</sup> et 60<sup>mm</sup>), sa densité se maintient égale à 6,6 environ (6,7 et 6,3). Cette vapeur se conduit donc, non pas comme l'acide carbonique, par exemple, dont le coefficient de dilatation qui sous la pression ordinaire diffère notablement de celui de l'hydrogène, lui devient égal quand cette pression est suffisamment réduite, mais bien comme l'ozone, dont la densité ne dépend pas de la pression, et dont la transformation en oxygène ordinaire s'effectue peu à peu, à mesure qu'on élève la température. De la même façon la vapeur de soufre, dont la densité fixe est égale à 6,6, sous des pressions variables, se transforme peu à peu en vapeur dont la densité est 2,2, à mesure qu'on l'échauffe davantage.

*Chlore.* — M. Draper avait cru constater qu'après avoir subi l'action des rayons solaires, le chlore avait acquis des propriétés nouvelles et subi une transformation comparable, par exemple, à celle de l'oxygène en ozone. Mais MM. Fremy et Becquerel ont montré que le chlore ne devient plus actif, après avoir été insolé, que lorsqu'il n'est pas tout à fait sec, et qu'il peut, par suite, se former quelques traces de ses composés oxygénés. Les mesures thermiques de M. Berthelot l'ont conduit aux mêmes conclusions.

*Polymérisation.* — Outre les transformations que nous venons d'examiner, il en est d'autres qui s'effectuent encore sans changement d'état, mais avec variation de l'équivalent chimique de la substance qui se transforme. Il y a dans ce cas une condensation analogue à une combinaison chimique, et à laquelle on donne le nom de *polymérisation*. Tel est le cas de l'ozone et de nombreux carbures d'hydrogène qui se transforment en d'autres polymères, phénomènes dont nous n'avons pas à nous occuper ici. (Voy. M. Berthelot, *Leçons sur l'isomérisie*. — *La synthèse chimique*. — *Mécanique chimique*, t. I, ch. xiv.)

## § 22. — DES TROIS ÉTATS, SOLIDE, LIQUIDE ET GAZEUX.

L'étude effectuée des changements d'état et des circonstances dans lesquelles ils s'accomplissent nous permet maintenant de nous rendre compte des relations qui relient entre eux les différents états des corps.

*État solide.* — Sous la forme *solide*, les parties constituantes sont assujetties à rester à des distances les unes des autres, qui varient fort peu, et cela suivant des directions aussi très peu variables, comme le montrent surtout les corps cristallisés; ces parties constituantes exercent entre elles des attractions et des répulsions, toutes deux fonctions de la distance de leurs centres de gravité, mais fonctions différentes; les actions répulsives en particulier empêchent les particules d'arriver jusqu'au contact. Celles-ci sont animées de vibrations

d'une nature spéciale, ou plutôt d'oscillations autour d'une position déterminée d'équilibre, et l'action de la chaleur les modifie de manière à augmenter l'intensité des actions répulsives quand on élève la température; en effet, le volume d'un corps solide va en général en croissant, quand on l'échauffe de plus en plus.

**État liquide.** — Sous la forme *liquide*, le volume demeure encore à peu près constant, mais si les particules restent à des distances les unes des autres qui varient peu, leur situation relative peut changer à volonté, ce qui fait qu'un liquide n'a pas de forme par lui-même, et qu'il emprunte celle du solide qui le contient. Les particules sont encore soumises à des actions attractives et à des forces répulsives : les premières sont mises en évidence par ce fait, que, malgré leur grande mobilité relative, les particules, tout en changeant leur direction, ne peuvent pas modifier d'une manière quelconque, augmenter d'une façon illimitée leurs distances respectives; les secondes se manifestent dans la dilatation sous l'influence de la chaleur qui augmente l'intensité de ces actions répulsives. Il est facile de comprendre enfin que, si les particules d'un liquide éprouvent, comme celles des solides, des oscillations autour d'une position déterminée, elles sont susceptibles en outre de subir un mouvement de roulement, sans que le centre de gravité se déplace, et d'être animées d'un mouvement de translation, capable de transporter l'une d'elles à travers toutes les autres.

**État gazeux.** — Quand, sous l'action de la chaleur par exemple, les actions attractives deviennent insensibles sans que les répulsives le soient, l'effet de ces dernières est le seul qui se fasse sentir; il en résulte immédiatement que les particules que rien ne retient plus leur obéissent, et vont effectuer contre les parois environnantes des chocs successifs dont l'ensemble constitue une pression. Les mouvements dont ces particules peuvent être animées dans ce cas, sont : 1° une translation rectiligne jusqu'à la rencontre d'une autre particule ou d'une paroi, et alors il y a choc; 2° un mouvement de rotation déterminé par les chocs eux-mêmes; 3° des vibrations particulières dues aux chocs ou à la chaleur, et dont les phénomènes optiques attestent l'existence, vibrations qui tendent à établir que, si petites qu'elles soient, les parties constituantes des gaz ont un certain volume, et sont elles-mêmes constituées par des éléments infiniment plus petits.

**Continuité entre les formes liquide et gaz.** — Or, nous avons vu (p. 432) que, dans des conditions déterminées de température et de pression, l'acide carbonique, par exemple, peut, sans solution de continuité, passer de l'état gazeux à celui de liquide; à aucun instant il n'y a diminution brusque de volume, et l'on peut passer du gaz au liquide par une série absolument continue de changements successifs, sans qu'à aucun moment de l'expérience, il se soit produit un indice quelconque de liquéfaction. Ces phénomènes donnent la clef des relations étroites qui existent entre l'état gazeux et l'état liquide de la matière; ils ne sont, en somme, que des formes largement séparées, d'une même condition, de cette matière, et l'on peut passer de l'une à l'autre par une série de gradations insensibles, telles, que nulle part on ne peut observer, dans le



passage, la moindre discontinuité; du gaz parfait au liquide parfait, la transition peut s'accomplir par un procédé continu, gaz et liquide n'étant que des termes éloignés d'une longue série non interrompue de changements. Dans certaines conditions de pression et de température, le corps que l'on considère est dans un état particulier d'équilibre instable, et il passe subitement avec évolution de chaleur et sans variation de température, ou bien sans application de pression additionnelle, au volume qu'il n'aurait pu acquérir au moyen du procédé continu que par un chemin long et détourné. Dans ce brusque changement, on n'a aucune difficulté à distinguer le liquide du gaz qui le forme, mais dans des conditions différentes, il est impossible d'arriver à cette distinction. Ainsi, l'acide carbonique à 35°,5 et sous la pression de 208 atmosphères est réduit à  $\frac{1}{430}$  du volume qu'il occuperait à cette même température sous la pression atmosphérique; quand il présente ce volume réduit, il est à la fois gaz et liquide, ou plutôt il n'est ni l'un ni l'autre; dans ce cas, comme à des températures plus élevées et sous des pressions plus fortes, il se trouve sous une des formes intermédiaires que la matière prend lorsque, sans changement brusque de volume, ou sans évolution instantanée de chaleur, elle passe de ce qu'on appelle ordinairement l'état liquide, à ce que l'on considère d'habitude comme l'état gazeux.

**Définition des vapeurs.** — Cette continuité permet d'échapper à la définition arbitraire des vapeurs, obtenue en faisant dépendre la distinction entre elles et les gaz de la circonstance tout à fait fortuite, que le point d'ébullition du liquide sous la pression atmosphérique ordinaire se trouve au-dessus, ou au-dessous de la température de l'atmosphère ambiante. La continuité entre l'état gazeux et l'état liquide une fois établie, on pourra, si l'on trouve quelque utilité à cette division, distinguer facilement un gaz d'une vapeur au moyen du point critique de température. *Une vapeur sera tout simplement un gaz, considéré à toute température inférieure à celle de son point critique*: d'après cette définition, une vapeur peut être condensée par la seule augmentation de pression, c'est-à-dire qu'elle peut exister en présence de son liquide générateur: un gaz au contraire ne saurait, par le seul effet de la pression, être liquéfié, c'est-à-dire transformé partiellement en un liquide visible, séparé du gaz lui-même par une surface de démarcation. Cette continuité des états gazeux et liquide permet de comprendre aisément pourquoi la loi de Mariotte est inexacte, et comment il ne faut pas songer à représenter par une formule générale et simple, un phénomène qui comprend non pas seulement les changements de volume d'un gaz parfait, mais aussi tous les états intermédiaires de passage continu entre un liquide et une vapeur ou un gaz.

**Continuité entre les formes liquide et solide.** — Ainsi, gaz et liquide ne sont que des termes éloignés d'un même état de la matière, et l'on peut passer de l'un à l'autre par une série de changements non interrompus. La continuité entre les états liquide et solide est moins facile à démontrer, et ne s'appuie pas encore sur des expériences aussi concluantes. Cependant, d'une part, certains

solides soumis à l'action de la chaleur éprouvent une série de changements insensibles et finissent par devenir des liquides plus ou moins visqueux; ils présentent ainsi deux formes limites telles qu'au-dessus de l'une d'elles la fluidité est complète, et qu'au-dessous de l'autre le ramollissement n'a pas commencé; entre ces limites on observe tous les degrés intermédiaires, de telle sorte qu'on peut passer du solide au liquide sans discontinuité aucune par une suite de modifications progressives. Les corps qui fondent brusquement rentrent dans le cas général, avec cette particularité, que, pour eux, la période de ramollissement est restreinte entre des limites très rapprochées l'une de l'autre.

D'autre part, les expériences qui ont mis en lumière l'influence exercée par la pression sur la température de liquéfaction d'un corps solide, expériences d'ailleurs encore incomplètes, montrent le chemin à suivre pour résoudre la question. Au moins, avec les corps dont le volume augmente en même temps qu'ils se liquéfient, et dont la pression élève le point de fusion, on peut espérer observer la transition continue de l'un à l'autre des deux états. Il sera établi alors, d'une façon définitive, que les conditions de gaz, de liquide et de solide, loin d'être des formes essentielles et bien distinctes de la matière, ne sont que des termes, plus ou moins écartés, d'une série continue de changements progressifs que cette matière est susceptible d'éprouver successivement.

## BIBLIOGRAPHIE.

- BELL (Graham). — De la production et de la reproduction du son par la lumière. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], XXI, 399.
- BERTHELOT. — Recherches sur les divers états du carbone. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XIX, 392.
- Sur les relations qui existent entre les états du soufre et la nature de ses combinaisons. *Comptes rendus*, XLVI, 571.
- Recherches thermiques sur le chlore et les agents d'oxydation et de réduction. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], V, 318.
- *Léçon sur l'isomérisie professée devant la Société chimique de Paris* (Hachette, 1863).
- *La synthèse chimique* (chapitre III, *Isomérisie*. (Ballière, 1876).
- CHAPPUIS. — Sur le spectre d'absorption de l'ozone. *Comptes rendus*, XCI, 985.
- CLOEZ. — Faits relatifs aux divers états du soufre. *Comptes rendus*, XLVII, 819.
- DEBRAY. — Sur le dimorphisme des acides arsénieux et antimonieux. *Comptes rendus*, LVII, 1209.
- Sur la cristallisation du soufre dans le sulfure de carbone. *Comptes rendus*, XLVI, 576.
- Action des acides sur les alliages du rhodium avec le plomb et le zinc. *Comptes rendus*, XC, 1158.
- DUMAS. — Observations sur quelques propriétés du soufre. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], XXXVI, 83.
- Dégagement de lumière qui se développe au moment où l'acide borique fondu se sépare en fragments. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], XXXII, 335.
- Lettre à Ampère sur l'isomérisie. *Comptes rendus*, XLVII, 324.
- FRITSCHÉ. — Sur un état particulier des molécules de l'étain. *Mémoires de l'Acad. impériale de Saint-Petersbourg*, XV, n° 5.
- GERNEZ. — Production dans le même milieu et à la même température, des deux variétés de soufre, octaédrique et prismatique. *Comptes rendus*, LXXIX, 219.
- HAUTEFECILLE et CHAPPUIS. — Sur la liquéfaction de l'ozone et sur sa couleur à l'état gazeux. *Comptes rendus*, XCI, 522.
- Sur la liquéfaction de l'ozone en présence de l'acide carbonique, et sur sa couleur à l'état liquide. *Comptes rendus*, XCI, 815.
- HOUEAU. — Expériences sur l'électrisation de l'air ou de l'oxygène, comme moyen de production de l'ozone. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XXII, 150.
- Recherches sur l'oxygène naissant. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], LXII, 129.

- KÉKULÉ et ZINCKE. — Modifications polymériques de l'aldéhyde. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, III, 468.
- KREMERs. — Sur les états d'aggrégation des corps simples. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], III, p. 492.
- LEMOINE. — Théorie des réactions simples limitées par l'action inverse. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XXVII, 289.
- Études expérimentales sur les transformations réciproques des deux états allotropiques du phosphore. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XXIV, 129; XXVII, 289.
- LETNES (de) et FEIL. — Recherches sur le verre trempé. *Comptes rendus*, LXXXI, 341.
- MAGNUS. — Sur le soufre noir et le soufre rouge. *Pogg. Ann.*, XLII, 308.
- MARIGNAC. — Sur la congélation et l'ébullition de l'acide sulfurique. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XXXIX, 184.
- MITSCHERLICH. — Sur la chaleur qui se développe quand les cristaux de sélénium changent de forme cristalline. *Pogg. Ann.*, LXXXVIII, 328.
- Sur les états isomériques du soufre, de l'iode, et du phosphore. *Comptes rendus de l'Acad. royale des sciences de Berlin*, juin 1855.
- MOISSAN. — Sur deux variétés allotropiques d'oxyde de fer magnétique. *Comptes rendus*, LXXXVI, 600.
- MOUTIER. — Recherches sur les vapeurs émises à la même température par un même corps, sous deux états différents. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], I, 343.
- NICKELS. — Sur l'état passif du Nickel et du Cobalt. *Comptes rendus* XXXVII, 284.
- PASTEUR. — Recherches sur le dimorphisme. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XXIII, 267.
- PEAN DE SAINT GILLES. — Sur une réaction du soufre amorphe. *Comptes rendus*, XLVI, 570.
- Action de la chaleur sur les acétates de fer. *Comptes rendus*, XL, 568, 1243.
- PFAENDLER. — Lutte pour l'existence entre les molécules. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], VIII, 137.
- PIERRE (I.). — Recherches expérimentales sur le poids spécifique des corps simples, et les variations qu'il éprouve par la trémie et le recuit. *Mémoires de l'Acad. des sciences, arts, belles-lettres de Caen*, 1854.
- RETTENDORFF et WULNER. — Sur la chaleur spécifique des modifications allotropiques. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XIV, 476.
- ROOEWEL et ELLER. — Effets produits par la chaleur sur le biiodure de mercure. *Proceed. Roy. Soc.*, XXVIII, 284.
- ROSE (H.). — Sur le dégagement de lumière qui s'observe dans l'échauffement de quelques substances. *Pogg. Ann.*, C, 311.
- SAINTE-CLAIRE DEVILLE (Ch.). — Recherches sur les transformations du soufre. *Comptes rendus*, XXXIV, 561.
- Des modifications du soufre sous l'influence de la chaleur et des dissolvants. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XLVII, 94.
- SALLERON. — Sur quelques modifications subies par le verre. *Comptes rendus*, XCI, 690.
- SCHERTEL. — Observations sur la modification grise de l'étain. *Journal für praktische chemie*, [2], XIX, p. 322.
- SCHROENBEIN. — Sur certaines circonstances qui s'opposent à l'oxydation du fer. *Comptes rendus*, VI, 277, 1838.
- Faits pour servir à l'histoire de l'oxygène. *Journal für praktische Chemie*, LXXXI, 1.
- Sur les états allotropiques de l'oxygène. *Id.*, LXXXVI, 165.
- SCHNOETTER. — Sur une nouvelle modification du phosphore. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XXIV, 406, 1868.
- SCHUTZENBERGER. — Sur la cristallisation du soufre. *Comptes rendus*, LXVI, 746.
- Sur une modification allotropique du cuivre. *Comptes rendus*, LXXXVI, 1265.
- Sur l'allotropie métallique. *Comptes rendus*, LXXXVI, 1397.
- TOMMASI. — Sur une nouvelle modification isomérique de l'hydrate d'alumine. *Comptes rendus*, XCI, p. 231.
- TROOST et HAUTEFEUILLE. — Transformation du cyanogène en paracyanogène. *Comptes rendus*, LXVI, 735 et 795.
- Transformation de l'acide cyanique en ses isomères. *Comptes rendus*, LXVII, 1195 et 1345.
- Étude sur le phosphore. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], II, p. 145.
- Études sur les transformations isomériques et allotropiques. *Ann. scientifiques de l'École normale supérieure*, [2], II, 260.
- WILLOUGHBY SMITH. — Sur la conductibilité du sélénium. *Journal of soc. of Teleg. Engin.*, XV, 73. — *Amer. Journal of Sc. et Arts*, 1873, [3], CV, 301.
- WUHLER. — Sur le dimorphisme de l'acide arsénieux. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], LI, 201

## CHAPITRE III

### ACTION DE LA CHALEUR SUR LES CORPS

#### § 23. — EFFETS PRODUITS PAR LA CHALEUR.

**Phénomènes généraux.** — Lorsqu'on chauffe un corps, un solide par exemple, le premier effet de l'application de la chaleur est de changer son volume ; en même temps que sa température s'accroît, il se dilate jusqu'au moment où la liquéfaction commence, et tout le temps que celle-ci dure, le thermomètre reste stationnaire, jusqu'à ce que le changement d'état soit totalement accompli. Le liquide qui en résulte se dilate alors à son tour en même temps que les températures deviennent de plus en plus élevées, l'évaporation superficielle augmente jusqu'à ce que l'ébullition commence, enfin la transformation en vapeurs s'effectue en tous les points de la masse dont la température reste dès lors invariable. Quand le liquide est tout entier réduit en vapeur, celle-ci, à mesure qu'on lui fournit de la chaleur, augmente de température et de volume jusqu'à ce que, si l'on a affaire à un corps composé, elle se sépare en ses éléments, qui se dilateront et pourront se décomposer à leur tour.

Telle est la série la plus générale de phénomènes que l'on peut observer dans l'action de la chaleur sur un corps quelconque ; toutes les substances ne se comportent pas du reste de la même manière, et certains des termes de la série peuvent venir à manquer, suivant que le corps est ou non susceptible d'éprouver tels ou tels changements d'état.

La chaleur qui pénètre dans un corps est employée, en somme, à produire trois effets bien distincts :

**Capacité calorifique.** — 1° Elle augmente la température. Si l'on appelle  $K$  la chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température de l'unité de masse, quantité qui porte le nom de *capacité calorifique absolue*, l'unité de masse du corps considéré en passant de  $t_0$  à  $t_1$ , absorbera un nombre  $q$  de calories donné par :

$$q = K (t_1 - t_0);$$

$q$  étant une quantité absolue, doit rester constante pour un même corps, quel que soit son état, car elle ne dépend que de l'inertie des particules et de l'accroissement de force vive qu'elles acquièrent, laquelle est rigoureusement proportionnelle à la température, quand on fait abstraction de toutes les autres réactions.

*Travail intérieur.* — 2° Elle surmonte les résistances intérieures, et pour cela elle accomplit des travaux de différentes natures; elle produit les dilata-tions, les changements d'état. Soient R les résistances intérieures,  $dV$  la varia-tion de volume, la somme totale des travaux accomplis est :

$$\int R.dV.$$

Or, chaque résistance intérieure peut être assimilée à une pression que la chaleur doit vaincre, si donc on prend le nombre 425 pour équivalent méca-nique de la chaleur, et par conséquent  $\frac{1}{425}$  comme équivalent calorifique du kilogrammètre, tous les travaux intérieurs seront effectués par une quantité de chaleur dont l'expression est :

$$q_1 = \frac{1}{425} \int R dV = \frac{1}{425} \Delta,$$

$\Delta$  représentant le travail particulière. La chaleur  $q_1$  sera dégagée tout entière quand le corps reviendra à l'état duquel il est parti.

*Travail extérieur.* — 3° Elle produit enfin, s'il y a lieu, un travail extérieur, quand, par exemple, le corps chauffé soulève un piston, un poids, etc. Soit  $p$  la pression du piston, du poids, etc.,  $dV$  l'augmentation de volume du corps échauffé; la quantité  $q_2$  de chaleur capable de fournir le travail nécessaire pour que le corps passe d'un volume  $V_0$  à un volume  $V_1$  est :

$$q_2 = \frac{1}{425} \int_{V_0}^{V_1} p . dV.$$

*Expression de la quantité totale de chaleur qui pénètre dans un corps.* — En faisant la somme des trois parties  $q$ ,  $q_1$ ,  $q_2$ , on a donc pour la quantité totale Q de chaleur qui a pénétré dans le corps :

$$Q = K(t_1 - t_0) + \frac{1}{425} \left[ \quad + \int_{V_0}^{V_1} p . dV \right]. \quad (1)$$

Le troisième terme disparaît s'il n'y a aucun travail extérieur accompli, et la somme des deux premiers représente alors la quantité de chaleur qu'il faut donner à un corps pour le porter à une température déterminée, l'échauffement n'étant accompagné que d'un travail intérieur; cette quantité constitue ce qu'on appelle habituellement la *chaleur spécifique*. On voit immédiatement que lors-qu'il s'agit des gaz, la chaleur spécifique sous pression constante surpasse la chaleur spécifique sous volume constant, de toute la chaleur qui est absorbée et transformée, dans le travail de la dilatation.

La dilatation sensiblement la même de tous les gaz montre que, dans ces

corps, le travail intérieur est très faible; en le regardant comme nul dans les gaz parfaits, on pourra négliger le facteur  $\Delta$ , et l'expression (1) deviendra alors :

$$Q = K(t_1 - t_0) + \frac{1}{425} p(V_1 - V_0),$$

d'où :

$$K = \frac{Q}{t_1 - t_0} - \frac{\frac{1}{425} p(V_1 - V_0)}{t_1 - t_0}.$$

Si l'on opère sous la pression atmosphérique, et sur une masse de gaz égale à l'unité que l'on chauffe de 1 degré, en appelant  $\alpha$  son coefficient de dilatation pour cet échauffement, et  $d$  le poids de 1 mètre cube de ce gaz, on aura :

$$K = Q - \frac{10333 \cdot \alpha}{425 \cdot d};$$

$Q$ , réduit à 2 ou à 3 termes, est la quantité habituellement désignée sous le nom de *chaleur spécifique*. M. Hirn a trouvé que pour les trois gaz les plus parfaits, le produit de  $K$  par leur équivalent  $P$  est constant.

	PK
Oxygène.....	15,510
Hydrogène.....	15,096
Azote.....	15,069

Pour les autres, on trouve des nombres d'autant plus différents de ceux-ci que les gaz considérés s'écartent d'avantage de la loi de Mariotte, c'est-à-dire que  $Q$  diffère plus de  $K$ ; la loi de Dulong deviendrait exacte si, au lieu de calculer le produit  $PQ$  de l'équivalent par la chaleur spécifique, on calculait le produit  $PK$ .

*Calcul du travail intérieur.* — En admettant que  $PK$  est invariable, on peut s'en servir pour calculer le travail intérieur  $\Delta$  dans un corps quelconque; ce sera surtout facile pour les solides, dans lesquels en effet, la quantité  $V_1 - V_0$ , par suite  $\frac{1}{425} p (V_1 - V_0)$ , est toujours très petite, et on pourra la négliger. M. Hirn a fait ces calculs, et ses résultats établissent que, d'une manière générale, dans tous les corps simples solides, les deux tiers environ de la chaleur communiquée à leur masse sont employés à accomplir un travail intérieur, tandis que le tiers qui reste sert à échauffer la substance. Le tableau ci-dessous contient une partie des nombres de M. Hirn; on voit que la première colonne, qui représente la chaleur absorbée par le travail intérieur, ou ce travail exprimé en unités de chaleur, contient des nombres qui sont environ les  $\frac{2}{3}$  de ceux de la seconde, qui renferme, elle, les chaleurs spécifiques ordinaires ( $Q$ ) des substances considérées;

	$\frac{1}{425} \Delta$ .	Q.
Fer.....	0,0696	0,1137
Nickel.....	0,0681	0,1186
Cobalt.....	0,0663	0,1069
Zinc.....	0,0583	0,0955
Cuivre.....	0,0573	0,0951
Sélénium.....	0,0533	0,0837
Arsenic.....	0,0295	0,0814
Palladium.....	0,0367	0,0592
Étain.....	0,0358	0,0562
Cadmium.....	0,0352	0,0567
Argent.....	0,0348	0,0571
Antimoine.....	0,0322	0,0541
Or.....	0,0202	0,0325
Platine.....	0,0202	0,0324
Plomb.....	0,0196	0,0314
Bismuth.....	0,0198	0,0308
Eau.....	0,6000	1,0000

Avec les corps composés il n'a été fait que très peu de déterminations; elles semblent montrer, que, pour eux, la quantité de chaleur employée à effectuer le travail intérieur est moindre que dans les corps simples; ainsi M. Hirn a trouvé :

Nitrate de potasse....	0,1204	0,2587
------------------------	--------	--------

#### § 24. — DES DILATATIONS.

L'étude des dilatations est intimement liée à celle des températures, et comme parmi les corps thermométriques, les gaz, l'air sec en particulier, présentent sur les solides et sur les liquides de très grands avantages, c'est eux que l'on emploie pour la mesure rigoureuse des températures; en d'autres termes, c'est aux variations de volume de l'air sec que l'on rapporte celles des autres corps.

**Coefficients de dilatation.** — Quand il s'agit de comparer entre eux les divers volumes successifs occupés par une même masse donnée de matière, il est d'usage de prendre comme terme de comparaison celui que le corps considéré possède, lorsqu'il est en équilibre de température avec la glace fondante sous la pression atmosphérique, c'est-à-dire lorsque sa température est zéro centigrade. Soient  $V_0$  le volume à zéro d'un corps,  $V$  son volume à  $t^\circ$ ,  $\Delta$  la variation qu'éprouve chaque unité de volume en passant de zéro à  $t^\circ$ , variation qui porte le nom de *coefficient moyen de dilatation* entre ces limites, on aura par définition :

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \Delta, \quad \text{ou} \quad V = V_0(1 + \Delta);$$

soit  $V'$  le volume du même corps à  $t'^\circ$ ; on aura de même :

$$\frac{V' - V_0}{V_0} = \Delta', \quad \text{ou} \quad V' = V_0(1 + \Delta').$$

$\Delta'$  étant le coefficient moyen de dilatation entre zéro et  $t'$ . D'une manière générale,  $\Delta$  est une fonction inconnue de  $t$ , mais, entre des limites resserrées de température, on peut, sans erreur sensible, regarder comme constant le rapport de  $\Delta$  à  $t$ ; en admettant cette proportionnalité, et posant en conséquence  $\Delta = \delta t$   $\Delta' = \delta t'$ , on aura :

$$V = V_0(1 + \delta t) \qquad V' = V_0(1 + \delta t'),$$

et par conséquent :

$$V' = V \frac{1 + \delta t'}{1 + \delta t},$$

ou approximativement :

$$V' = V[1 + \delta(t' - t)].$$

La quantité  $\delta$ , valeur sensiblement constante du rapport  $\frac{\Delta}{t}$  entre des limites déterminées, s'appelle *coefficient de dilatation entre ces limites*; elle exprime la fraction du volume à zéro dont augmente le volume  $V$  d'un corps pris à  $t^0$ , quand sa température s'élève de 1 degré.

Il est des substances pour lesquelles  $\Delta$  varie rapidement avec  $t^0$ , de sorte que l'on ne peut pas, même dans des limites étroites, regarder le rapport de  $\Delta$  à  $t$  comme constant; on appelle alors *coefficient vrai de dilatation à une température donnée  $t$* , la limite vers laquelle tend le rapport

$$\frac{V' - V}{V_0(t' - t)},$$

quand  $t'$  se rapproche indéfiniment de  $t$ , c'est-à-dire la quantité

$$\frac{1}{V_0} \times \frac{dV}{dt}.$$

La dilatation d'un corps est fonction de la température, mais aucune loi simple ne préside à ses variations. Examinons ce qui se passe dans les différents cas principaux.

**Corps solides.** — 1° *Solides homogènes.* — Dans ces corps, la dilatation est sensiblement proportionnelle à la température entre zéro et 100 degrés, et elle est la même dans toutes les directions; tel est le cas de beaucoup de métaux fondus. Toutefois, le coefficient de dilatation varie, pour un même corps, d'un échantillon à l'autre, à cause de l'impossibilité que l'on rencontre à se les procurer très purs, et surtout dans le même état moléculaire.

2° *Solides cristallisés.* — Ceux-ci se comportent d'une tout autre façon. Leurs propriétés varient avec la direction que l'on considère à l'intérieur du cristal, la dilatation comme les autres; cependant elles restent les mêmes, sui-



vant des directions parallèles entre elles, et à une même droite donnée. Parmi ces directions, il en est quelques-unes, trois en général, qui offrent des propriétés particulièrement remarquables auxquelles elles doivent le nom d'axes du cristal. On rapporte à ces directions axiales la position des faces, ce qui permet de définir avec rigueur les formes cristallines diverses et leurs modifications les plus complexes; on les prend également comme lignes de repère, dans l'étude des corps cristallisés, en comparant, par exemple, l'élasticité, la conductibilité pour la chaleur ou pour l'électricité, la dilatation, etc., suivant une direction quelconque, à la valeur que présentent ces différentes propriétés, parallèlement aux axes du cristal. Voici les résultats relatifs aux dilatations :

Système cubique. — Trois axes rectangulaires égaux. — La dilatation est la même, suivant les trois directions axiales; il n'y a qu'un seul coefficient linéaire, commun à toutes les directions, et le coefficient cubique de dilatation est, comme pour les matières homogènes, très sensiblement le triple du coefficient linéaire; (spath fluor, sel marin, alun, etc.).

Système quadratique. — Trois axes rectangulaires, dont deux seulement égaux entre eux, sont doués des mêmes propriétés (ferrocyanure de potassium, zircon, etc.).

Système hexagonal ou rhomboédrique. — Quatre axes, dont trois seulement égaux entre eux, et situés dans un plan perpendiculaire au quatrième (spath d'Islande, nitrate de soude, quartz, etc.).

Dans ces systèmes, le coefficient linéaire de dilatation a une certaine valeur  $\lambda$ , suivant l'axe le plus long ou axe principal, et une autre valeur  $\lambda'$  commune aux autres axes, qui sont égaux entre eux. Si l'on désigne par  $K$  la dilatation entre zéro et  $t^0$  de l'unité de volume d'un corps de ces systèmes, on aura :

$$1 + K = (1 + \lambda)(1 + \lambda')^2 = 1 + 2\lambda' + \lambda,$$

en négligeant les doubles produits et les puissances des  $\lambda$  supérieures à la première, à cause de leur petitesse. On a donc approximativement :

$$K = \lambda + 2\lambda'.$$

Système du prisme droit à base rectangle, et systèmes obliques. — Trois axes inégaux. Dans ces systèmes il y a trois coefficients de dilatation linéaire suivant trois directions rectangulaires qui, dans le premier, sont les axes, mais qui, dans les deux autres, n'ont avec eux aucune relation simple de position;  $\lambda$ ,  $\lambda'$ ,  $\lambda''$  étant les trois valeurs de la dilatation linéaire, on a approximativement :

$$K = \lambda + \lambda' + \lambda'',$$

chaque  $\lambda$  conservant son signe. Ainsi, par exemple, l'iode d'argent qui, entre  $-10^0$  et  $+70^0$ , a un de ses coefficients linéaires négatif, diminue de volume

quand on élève sa température entre ces limites, et augmente quand on les a dépassées.

*Coefficients de dilatation de quelques solides.* — Le tableau suivant contient quelques valeurs des coefficients linéaires d'un certain nombre de corps homogènes :

$\lambda$  entre 0° et 100°.

Aluminium.....	0,0000232
Antimoine.....	0,00001088
Argent.....	0,0000191 à 0,0000208
Cuivre.....	0,0000170 à 0,0000184
Bismuth.....	0,000013917
Étain.....	0,000021730
Fer.....	0,0000110 à 0,0000127
Palladium.....	0,0000117
Platine.....	0,0000086 à 0,0000098
Or.....	0,0000140 à 0,0000155
Plomb.....	0,0000272 à 0,0000290
Zinc.....	0,0000294 à 0,0000311
Verre blanc.....	0,0000077 à 0,0000092
Laiton.....	0,0000182 à 0,0000193
Acier.....	0,0000108 à 0,0000139
Verre vert.....	0,0000071
Cristal.....	0,00000776 à 0,0000087
Iridium fondu.....	0,0000068
Indium.....	0,0000417
Thallium.....	0,0000302
Magnésium.....	0,0000269

Les nombres qui suivent ont été déterminés par M. Fizeau,  $\lambda$ ,  $\lambda'$  et  $\lambda''$  étant définis de la manière que voici :

$\lambda$ . *Premier axe de dilatation.* Suivant une direction quelconque, pour les cristaux du système cubique ; suivant l'axe principal, pour les cristaux doués d'un axe principal de symétrie ; suivant la bissectrice de l'angle aigu formé par les axes optiques, pour les cristaux transparents orthorhombiques ; suivant la normale au plan de symétrie, pour les cristaux clinorhombiques.

$\lambda'$ . *Deuxième axe de dilatation.* Suivant une normale quelconque à l'axe principal, pour les cristaux doués d'un axe principal de symétrie ; suivant la bissectrice de l'angle obtus formé par les axes optiques, pour les cristaux transparents orthorhombiques ; suivant une direction située dans le plan de symétrie et inclinée sur la base du prisme de l'angle  $D_0$  dans l'angle aigu, ou de l'angle  $D_0$  dans l'angle obtus d'inclinaison du prisme, pour les cristaux clinorhombiques.

$\lambda''$ . *Troisième axe de dilatation.* Suivant la normale au plan des axes optiques, pour les cristaux transparents orthorhombiques ; suivant une direction située dans le plan de symétrie et normale au plan des premier et deuxième axes de dilatation, pour les cristaux clinorhombiques.

Valeurs de  $\lambda, \lambda', \lambda''$  entre 0° et 40°.

Diamant.....	$\lambda = + 0,0000418$
Sel gemme.....	$\lambda = + 0,0000404$
Fluorine.....	$\lambda = + 0,0000191$
Quartz.....	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda = + 0,00000619 \\ \lambda' = + 0,00000543 \end{array} \right.$
Rutile.....	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda = + 0,00000919 \\ \lambda' = + 0,00000714 \end{array} \right.$
Anatase.....	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda = + 0,00000819 \\ \lambda' = + 0,00000468 \end{array} \right.$
Cinabre.....	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda = + 0,00002147 \\ \lambda' = + 0,00001791 \end{array} \right.$
Spath d'Islande.....	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda = + 0,0000202 \\ \lambda' = - 0,0000054 \end{array} \right.$
Iodure d'argent.....	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda = - 0,00000397 \\ \lambda' = + 0,00000065 \end{array} \right.$
Béryl.....	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda = - 0,00000106 \\ \lambda' = + 0,00000137 \end{array} \right.$
Topaze.....	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda = + 0,00000592 \\ \lambda' = + 0,00000584 \end{array} \right.$
Arragonite.....	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda = + 0,0000346 \\ \lambda' = + 0,0000172 \\ \lambda'' = + 0,0000102 \end{array} \right.$
Gypse.....	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda = + 0,00004163 \\ \lambda' = + 0,00000157 \\ \lambda'' = + 0,00002033 \end{array} \right.$
Orthose.....	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda = - 0,00000203 \\ \lambda' = + 0,00001905 \\ \lambda'' = - 0,00000151 \end{array} \right.$
Azurite.....	$\left\{ \begin{array}{l} \lambda = + 0,00001259 \\ \lambda' = + 0,00002081 \\ \lambda'' = - 0,00000098 \end{array} \right.$

Connaissant les valeurs  $\lambda, \lambda', \lambda''$ , des coefficients principaux de dilatation linéaire suivant les axes d'élasticité d'un cristal, il sera facile de calculer le coefficient de dilatation  $D$ , suivant une direction donnée, faisant, avec les trois axes d'élasticité, des angles  $\alpha, \alpha', \alpha''$ ; on aura, en effet :

$$D = \lambda \cos^2 \alpha + \lambda' \cos^2 \alpha' + \lambda'' \cos^2 \alpha'',$$

formule qui, dans le cas de deux dilatations principales, se réduit à :

$$D = \lambda \cos^2 \alpha + \lambda' \sin^2 \alpha$$

**Corps liquides. — Dilatation apparente.** — Les liquides étant toujours enfermés dans des vases qui se dilatent en même temps qu'eux, on n'observe qu'un effet complexe résultant des actions que la chaleur exerce sur le système du liquide et de son enveloppe. Or, quand cette dernière est formée d'une matière homogène, elle se dilate également dans tous les sens, et éprouve les mêmes variations de volume qu'une masse solide de même substance, ayant les dimensions de la surface interne de l'enveloppe. Soient alors,  $\Delta$  et  $K$  les dilata-tions de l'unité de volume, du liquide entre zéro et  $t^\circ$ , et de l'enveloppe dans les

mêmes conditions,  $V_0$  le volume du liquide à zéro,  $V$  son volume à  $t^\circ$  exprimé en divisions de l'enveloppe, divisions effectuées à zéro; le volume du liquide à  $t^\circ$  sera  $V_0(1 + \Delta)$ , celui d'une division sera devenu  $1 + K$ , et, par conséquent, le volume de  $V$  divisions sera  $V(1 + K)$ , on aura donc :

$$V_0(1 + \Delta) = V(1 + K),$$

d'où :

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \frac{\Delta - K}{1 + K};$$

et approximativement :

$$\frac{V - V_0}{V_0}$$

Le rapport  $\frac{V - V_0}{V_0}$  est ce qu'on appelle la *dilatation apparente*; c'est une quantité directement fournie par l'expérience, mais elle n'est pas une propriété des corps. Si l'on connaît  $K$ , l'équation donne  $\Delta$ .

De là résulte une méthode générale pour la détermination de  $\Delta$ ; on introduit du mercure dans une enveloppe thermométrique dont la tige est divisée en parties d'égale capacité, et, en portant l'appareil successivement à zéro et à  $t^\circ$ , on détermine les nombres  $V_0$  et  $V$ . La valeur de  $\Delta$ , relative au mercure, ayant été mesurée par Regnault avec une très grande exactitude, et à l'aide de méthodes particulières, l'équation permet de calculer, pour l'enveloppe spéciale que l'on emploie, la valeur de  $K$  qui correspond à l'intervalle de température compris de zéro à  $t$ . On recommence alors les mêmes opérations en remplaçant le mercure contenu dans l'appareil thermométrique par le liquide que l'on étudie, on détermine les nouvelles valeurs de  $V_0$  et de  $V$ , et comme maintenant on connaît  $K$ , on pourra calculer pour le nouveau liquide la valeur de  $\Delta$  entre les mêmes limites, zéro et  $t$ , de température.

*Variations de la dilatation avec la température* — Drion a constaté que les coefficients de dilatation apparente de l'acide sulfureux, de l'acide hypoazotique et de l'éther chlorhydrique, croissent très rapidement quand on chauffe ces liquides. Ils atteignent la valeur du coefficient de dilatation des gaz, à des températures encore éloignées de celles où les corps observés sont susceptibles de se réduire totalement en vapeur dans un espace restreint, puis, ensuite, ils dépassent rapidement ce coefficient et peuvent même devenir égaux à plusieurs fois sa valeur; à plus forte raison, le phénomène a-t-il lieu pour les dilatations absolues. Thilorier avait constaté déjà, du reste, que de zéro à 30 degrés l'air se dilate des  $\frac{30}{267}$  de son volume primitif, tandis que l'acide carbonique liquide augmente des  $\frac{116}{267}$  du sien.

La dilatation ne varie pas toujours dans le même sens : ainsi, entre 150° et 200°, le coefficient de dilatation du soufre liquide éprouve une diminution con-

sidérable, et, comme l'a établi M. Berthelot, passe par un minimum bien marqué; les valeurs de ce coefficient sont :

Degrés.	
Entre 110 et 130.....	0,000622
— 130 et 150.....	0,000540
— 150 et 200.....	0,000352
— 200 et 250.....	0,000381

M. I. Pierre a montré que la dilatabilité des liquides volatils s'accroît très rapidement à mesure qu'on s'approche de leur point d'ébullition. D'une manière générale, pour un liquide quelconque, la dilatation croît si vite avec la température, que la considération d'un coefficient moyen de dilatation entre des limites données est tout à fait illusoire; ce qu'il y a de plus avantageux est de développer  $\Delta$  suivant les puissances croissantes de  $t$ , de manière à obtenir une expression de la forme :

$$\Delta = at + bt^2 + ct^3 + dt^4 + \dots$$

formule qui, arrêtée au troisième terme, représente en général, avec une exactitude suffisante, la valeur de la dilatation. Le tableau suivant, qui contient une partie des résultats trouvés par MM. I. Pierre, d'un côté, H. Kopp, de l'autre, montre combien les coefficients  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , sont variables avec les liquides que l'on étudie. Les résultats de M. Pierre donnent la valeur de  $\Delta$ , les nombres de M. Kopp représentent celle de  $V$ , en prenant  $V_0$  pour unité :

Alcool.....	$\Delta = 0,0010486t + 0,0000017510t^2 + 0,000000013451t^3$
Alcool méthylique.....	$\Delta = 0,0011856t + 0,0000015649t^2 + 0,0000000091113t^3$
Éther.....	$\Delta = 0,0015132t + 0,0000023592t^2 + 0,000000040051t^3$
Sulfure de carbone.....	$\Delta = 0,0014398t + 0,0000013707t^2 + 0,00000019123t^3$
Protochlorure de phosphore.....	$\Delta = 0,0011286t + 0,00000087288t^2 + 0,000017924t^3$
Chlorure de silicium.....	$\Delta = 0,0012941t + 0,0000021841t^2 + 0,000000040864t^3$
Liqueur des Hollandais....	$\Delta = 0,0011189t + 0,000010469t^2 + 0,000000010344t^3$
Brome.....	$\Delta = 0,0010382t + 0,0000017114t^2 + 0,0000000054471t^3$
Acide acétique anhydre....	$\Delta = 0,0010544t + 0,0000018389t^2 + 0,00000000079465t^3$
Mercure.....	$\Delta = 0,000179006t + 0,0000000252316t^2$
Chloroforme.....	$\Delta = 0,0014071459t + 0,0000046647t^2 - 0,000000017432t^3$
Essence de térébenthine....	$\Delta = 0,0008474t + 0,000001248t^2$
Alcool méthylique....	$V = 1 + 0,0011342t + 0,0000012635t^2 + 0,000000008744t^3$
Alcool amylique....	$V = 1 + 0,0009724t - 0,00000085651t^2 + 0,0000000120218t^3$
Acide acétique anhydre....	$V = 1 + 0,00105037t + 0,0000018389t^2 + 0,00000000079465t^3$
Acétate d'amyle.....	$V = 1 + 0,0014501t - 0,00000009046t^2 + 0,000000013045t^3$
Éther carbonique....	$V = 1 + 0,0011711t + 0,0000005259t^2 + 0,0000000098521t^3$
Éther succinique.....	$V = 1 + 0,0010088t + 0,00000033282t^2 + 0,0000000051701t^3$
Chlorure d'acétyle....	$V = 1 + 0,0013154t + 0,0000033706t^2$
Chloral.....	$V = 1 + 0,0009545t - 0,0000022139t^2 + 0,0000000056392t^3$
Iodure d'amyle.....	$V = 1 + 0,0009650t + 0,0000012314t^2 + 0,0000000024111t^3$
Protochlorure de soufre....	$V = 1 + 0,0009591t - 0,000000038185t^2 + 0,0000000073186t^3$
Éther nitrique.....	$V = 1 + 0,0011200t + 0,0000047915t^2 - 0,000000018413t^3$
Aniline.....	$V = 1 + 0,0008173t + 0,00000091910t^2 + 0,00000000062784t^3$
Essence de moutarde....	$V = 1 + 0,0010713t + 0,000000032701t^2 + 0,0000000078569t^3$
Benzine.....	$V = 1 + 0,00116t + 0,000002226t^2$

**Corps gazeux. — Dilatation sous pression constante. — Dilatation sous volume constant.** — Il y a deux manières différentes d'envisager la dilatation des gaz : 1° On peut faire varier la température d'une masse gazeuse donnée, en maintenant sa pression invariable; elle éprouve un certain changement de volume, et la quantité dont celui-ci varie entre zéro et  $t^0$ , par exemple, divisée par  $t$ , constitue ce qu'on appelle le *coefficient,  $\alpha$ , de dilatation sous pression constante*. 2° Si, pendant qu'on élève la température, on maintient le volume constant, c'est la pression du gaz qui éprouvera une variation déterminée, et la valeur numérique de cette variation entre zéro et  $t^0$ , divisée par  $t$ , donne une valeur  $\alpha_1$  différente de  $\alpha$ , et qui porte le nom de *coefficient de dilatation sous volume constant*. L'expérience a prouvé que  $\alpha$  est supérieur à  $\alpha_1$ , et d'autant plus que le gaz considéré est plus voisin de son point de liquéfaction; cette différence entre  $\alpha$  et  $\alpha_1$  se rattache à l'inexactitude de la loi de Mariotte.

En effet, d'une part, on détermine  $\alpha_1$  en prenant un volume  $V_0$  de gaz à zéro, sous une pression initiale  $P_0$ , puis, maintenant  $V_0$  constant, on élève la température à  $T^0$ , et la pression devient  $P$ . Si la loi de Mariotte était exacte, et que  $P_0$  soit resté invariable, le gaz aurait acquis à  $T^0$  un certain volume  $x$ , et comme il serait passé à  $T^0$  de l'état défini par  $V_0$  et  $P$ , à l'état défini par  $x$  et  $P_0$ , on aurait :

$$x = V_0 \frac{P}{P_0};$$

or, pour déterminer  $\alpha_1$ , on pose :

$$1 + \alpha_1 T = \frac{V_0 \frac{P}{P_0}}{V_0} = \frac{P}{P_0},$$

ce qui définit  $\alpha_1$  au moyen de  $P$  et de  $P_0$ .

D'autre part, pour déterminer  $\alpha$ , on prend le même gaz sous le même état initial  $V_0, P_0$ , zéro, et, maintenant  $P_0$  invariable, on élève la température;  $V_0$  augmente, et à  $T^0$  prend une valeur nouvelle  $V$ ;  $\alpha$  sera défini par la relation :

$$V = V_0(1 + \alpha T),$$

d'où l'on tire :

$$\frac{1 + \alpha_1 T}{1 + \alpha T} = \frac{PV_0}{VP_0},$$

$V_0$  et  $P$  étant le volume et la pression à  $T^0$ , du gaz qui s'est dilaté sous volume constant;  $V$  et  $P_0$  les éléments à  $T^0$ , du même gaz qui s'est dilaté sous pression constante. Si la loi de Mariotte était rigoureuse, on aurait :

$$\frac{V_0 P}{V P_0} = 1.$$

Mais il n'en est pas ainsi; entre certaines limites de température, ce rapport est plus petit que l'unité pour tous les gaz autres que l'hydrogène; on aura donc, pour eux tous :

$$\frac{1 + \alpha_1 T}{1 + \alpha T} < 1, \quad \text{et par conséquent} \quad \alpha > \alpha_1;$$

dans les mêmes limites on aura, au contraire, pour l'hydrogène,  $\alpha < \alpha_1$ . Du reste, à des températures quelconques, le rapport entre  $\alpha$  et  $\alpha_1$  dépendra de la valeur de

$$\frac{V_0 P}{V P_0}.$$

Regnault a trouvé les nombres qui suivent pour les valeurs de  $\alpha$  et de  $\alpha_1$  entre 0 et 100 degrés, la pression constante dans la mesure de  $\alpha$ , étant égale à 760 millimètres :

	$\alpha_1$	$\alpha$	Différence.
Air.....	0,003665	0,003670	+ 0,000005
Azote.....	0,003668	»	»
Hydrogène.....	0,003667	0,003661	— 0,000004
Oxyde de carbone....	0,003667	0,003669	+ 0,000002
Acide carbonique....	0,003688	0,003710	+ 0,000022
Protoxyde d'azote....	0,003676	0,003720	+ 0,000044
Cyanogène.....	0,003629	0,003877	+ 0,000248
Acide sulfureux.....	0,003645	0,003903	+ 0,000258

Le coefficient de dilatation sous pression constante augmente avec cette pression, et d'autant plus que le gaz est plus facile à liquéfier. S'ils étaient portés tous à une température suffisamment élevée, et en même temps assez raréfiés pour se rapprocher de très près de l'état de gaz parfaits, les deux coefficients deviendraient égaux entre eux, indépendants de la pression, et probablement aussi de la nature du gaz considéré.

## § 25. — DE LA DISSOCIATION.

Entre les phénomènes de dilatation et de changement d'état, la chaleur qui agit sur les corps peut produire des décompositions ou des combinaisons. On sait que les composés dont les éléments sont susceptibles d'union directe ne prennent cependant naissance qu'à une certaine température, et qu'à un degré plus élevé de chaleur leur décomposition peut avoir lieu ; mais on admettait que cette décomposition ne s'effectuait suivant aucune règle déterminée. Les travaux de M. H. Sainte-Claire Deville sur la dissociation, sont venus montrer qu'elle s'accomplit au contraire suivant des lois excessivement simples, et que les phénomènes de production et de décomposition des composés directs sont tout à fait comparables à la formation et à la condensation des vapeurs. Ils ont établi, de plus, que la séparation de deux éléments commence à une température bien inférieure à celle que leur combinaison développe, et que, par conséquent, à cette température, la combinaison est toujours incomplète. « *Les vues de Newton sur l'affinité*, dit M. Dumas (*Remarques sur l'affinité*, *Ann. de ch. et de ph.*, [4], XV, p. 70), *ont rencontré un appui inattendu et considérable dans les belles et importantes recherches que M. H. Sainte-Claire Deville a consacrées au phénomène de la dissociation, l'une des plus grandes acquisitions non seulement de la chimie, mais de la philosophie naturelle. En décou-*

*vrant ce phénomène capital, il a ouvert une voie nouvelle à la science, en rattachant les décompositions chimiques, par un lien étroit, au phénomène purement physique de la formation des vapeurs. »*

**De la tension de dissociation.** — Considérons un liquide quelconque enfermé dans un vase, et supposons que la vapeur qu'il émet à une température donnée  $t$  soit saturée, c'est-à-dire que sa pression  $P$  soit égale à sa tension maximum, qu'elle soit d'ailleurs mêlée ou non à un autre gaz sans action chimique sur le liquide considéré. Tant que la température  $t$  restera invariable, la pression  $P$  de la vapeur ne changera pas, mais, si l'on chauffe, on la verra croître jusqu'à ce qu'elle atteigne la valeur de la tension maximum de la vapeur que le liquide peut émettre dans les conditions de l'expérience; si l'on refroidit au contraire, une partie de la vapeur mêlée au gaz se condensera, de telle manière que sa pression devienne égale à la tension maximum qui correspond aux nouvelles conditions de température. D'autre part, si à une température donnée on augmente la pression de la vapeur dans l'espace considéré, par exemple, en y introduisant une certaine quantité de cette vapeur toute formée, elle se condense, car sa pression ne peut être supérieure à la tension maximum, et inversement si, par un moyen quelconque, on enlève une partie de la vapeur produite, le liquide en émettra de nouvelle jusqu'à ce que la pression totale de la vapeur égale la tension maximum à la température de l'expérience; l'établissement de la tension maximum est donc la condition absolue de l'équilibre.

Si, dans ce qui précède, on remplace le mot condensation par celui de combinaison, le mot évaporation ou ébullition par celui de décomposition; si, au lieu de parler d'un liquide qui se transforme en vapeurs, on parle d'un corps composé qui se sépare en ses éléments; si, enfin, au lieu de la chaleur latente de vaporisation, on fait intervenir la chaleur de décomposition, on transforme les lois de la formation des vapeurs en celles de la décomposition des composés directs; tout est absolument parallèle dans les deux ordres de phénomènes. M. H. Sainte-Claire Deville donne le nom de *dissociation* à cette décomposition limitée, analogue à la transformation partielle d'un liquide en vapeurs, et qui correspond à l'évaporation; il appelle *tension de dissociation*, à une température donnée, la pression que possèdent les éléments du composé qui se détruit, au moment où la décomposition s'arrête; elle correspond exactement à la tension maximum des vapeurs. La tension de dissociation permet d'estimer, au milieu d'une masse gazeuse en décomposition partielle, la proportion des éléments séparés. Elle représente aussi, dans une combinaison incomplète, le rapport des éléments restés libres aux éléments réunis. A la même pression, ces deux quantités seront représentées par le même nombre, comme le sont le point de rosée d'une vapeur, et le point d'ébullition du liquide qui la fournit.

Ces résultats importants sont appuyés sur deux systèmes d'expériences que nous allons maintenant examiner avec détail: dans l'un on cherche la relation qui existe entre la décomposition des corps et la température à laquelle elle s'effectue; dans l'autre on évalue la proportion des éléments qui se combinent, quand on les maintient à une température connue.

Les expériences que nous allons d'abord résumer, établissent la possibilité de



dissocier les composés aux températures ordinaires des fourneaux de laboratoires.

**Décomposition de l'eau. — Méthode de diffusion.** — Pour la mettre en évidence, M. H. Sainte-Claire Deville prend un tube de terre, ou de porcelaine poreuse  $T'$  (fig. 48), que l'on introduit dans un tube plus court de porcelaine vernie  $P'$ , et que l'on y soutient par des bouchons; ceux-ci portent deux tubes de verre recourbés  $C, C'$ , qui permettent de faire circuler un gaz quelconque dans l'espace annulaire compris entre les deux cylindres; le tube poreux  $T$  est fermé à ses extrémités par deux bouchons  $DD'$ , également munis de tubes de verre par lesquels on pourra faire passer un autre courant gazeux dans son intérieur. On chauffe l'appareil, ainsi disposé, dans un bon fourneau à réverbère où la température puisse monter entre 1100 et 1300 degrés, puis on fait arriver

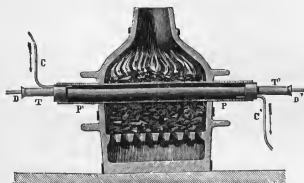


FIG. 48.

dans le tube central un courant de vapeur d'eau, et de l'acide carbonique dans l'espace annulaire; on reçoit enfin les gaz qui se dégagent dans des éprouvettes de 1 mètre de haut sur 1 centimètre de diamètre, remplies d'une dissolution de potasse destinée à absorber l'acide carbonique; on recueille, dans ces éprouvettes, un mélange fortement explosif, composé d'oxygène et d'hydrogène.

L'eau, en passant dans le tube de terre poreuse chauffé à 1300 degrés, s'est partiellement décomposée, et si le mélange d'hydrogène et d'oxygène qui se produit, se rendait de la portion chaude du tube où il se forme, dans une région plus froide, la recombinaison de ces gaz s'effectuerait à mesure qu'ils arriveraient dans des points de moins en moins échauffés, et l'on n'observerait aucun phénomène de décomposition. Mais le tube poreux jouit de la propriété de laisser passer l'hydrogène qui se rend dans l'espace annulaire (voy. *Diffusion*), tandis que de l'acide carbonique pénètre dans le tube  $TT'$  avec l'oxygène et la vapeur d'eau non décomposée. L'oxygène est ainsi séparé de l'hydrogène, les deux gaz ne peuvent plus se recombinaison, et ils se rendent ensemble dans les éprouvettes, où l'on recueille environ 1 centimètre cube de mélange détonant, par gramme de vapeur d'eau qui a passé dans le tube intérieur.

Le gaz recueilli dans ces expériences n'est pas en vérité un mélange d'oxygène

et d'hydrogène dans les proportions qui constituent l'eau. D'abord il est impossible que l'eau et les grandes quantités d'acide carbonique que l'on emploie n'entraînent pas des traces d'air, ce qui fait que le mélange non absorbable par la potasse contient toujours un peu d'azote; en second lieu, l'hydrogène, au contact de l'acide carbonique, donne naissance à de l'oxyde de carbone, et cela d'autant mieux que la température est plus élevée; enfin comme on ne peut empêcher une partie de l'hydrogène rendu libre, de s'échapper à travers les bouchons, l'oxygène doit être nécessairement en excès. M. H. Sainte-Claire Deville a trouvé, par exemple, aux gaz non absorbables par la potasse, la composition suivante :

	1	II
Oxygène.....	55,7	48,6
Hydrogène.....	24,5	13,1
Oxyde de carbone.....	0,0	25,3
Azote.....	20,0	13,0
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

*Méthode de dissolution.* — La séparation de l'oxygène et de l'hydrogène de l'eau décomposée peut se faire aussi à l'aide de dissolvants. Regnault a constaté, par exemple, que si, dans un tube de porcelaine contenant une nacelle remplie d'argent, et chauffé à la température de fusion de ce métal, on fait passer un courant de vapeur d'eau, on recueille de l'hydrogène, tandis que de l'oxygène se dissout dans l'argent fondu auquel il communique la propriété de rocher. Or, cet oxygène ne peut être combiné au métal, puisque son oxyde se détruit entre 200 et 300 degrés, et que même s'il pouvait exister dans ces conditions, il serait réduit par l'hydrogène libre qui est en contact avec lui. L'oxygène est donc simplement dissous par l'argent qui l'a trouvé à l'état libre dans l'atmosphère du tube, où par conséquent l'eau était décomposée partiellement entre 1000 et 1200 degrés. Les gaz dissociés se sont recombinés en partie pendant le refroidissement de la masse gazeuse, mais l'oxygène dissous dans le métal a échappé à cette combinaison, et l'hydrogène qui se dégage est précisément en quantité correspondante à celle de l'oxygène resté en dissolution.

On aurait pu, dans cette expérience, attribuer au métal un rôle particulier dans la décomposition de l'eau. Pour échapper à cette objection, M. H. Sainte-Claire Deville a remplacé l'argent par de la litharge, matière qui jouit de la propriété de dissoudre l'oxygène puis de l'abandonner par refroidissement et que l'on ne peut suspecter de décomposer l'eau à température élevée, puisqu'elle est le seul oxyde stable du plomb. La litharge est placée dans une grande nacelle de platine, contenue elle-même dans un tube de porcelaine chauffé entre 1200 et 1300 degrés, et traversée par un courant de vapeur d'eau pure. Celle-ci en passant sur la litharge entraîne ses vapeurs qui vont se condenser sur les parties relativement froides de l'appareil, sous la forme d'un dépôt floconneux et jaunâtre très régulièrement disposé sur la paroi intérieure du tube; mais en un certain point où la température, quoique élevée, est insuffisante pour fondre la litharge, on trouve au milieu des flocons une couronne noire de plomb métallique. La litharge fondue contenue dans la nacelle dégage souvent quand on l'a retirée du tube

une certaine quantité d'oxygène en se solidifiant; elle présente en effet la propriété de rocher, comme l'ont démontré les expériences de M. F. Le Blanc.

L'eau s'est décomposée dans le tube, sous l'action de la chaleur qui s'y fait sentir, de l'oxygène s'est dissous dans le protoxyde de plomb en fusion, et par cela même, de l'hydrogène a été mis en liberté et se transporte dans l'intérieur du tube, mélangé à la vapeur d'eau et aux produits de sa décomposition. Tant que le mélange est ainsi constitué, il n'y a aucune raison pour que la litharge qui reste en présence de l'hydrogène et de l'oxygène libres se réduise, car l'oxygène réoxyderait immédiatement le plomb isolé. Mais, quand dans les parties plus froides du tube, l'eau décomposée s'est reformée, l'hydrogène qui correspond à l'oxygène retenu dans la litharge à l'état de dissolution se trouve seul au milieu de la vapeur d'eau, et alors il réduit de l'oxyde de plomb, en donnant de l'eau et du métal. C'est donc au point du tube où la température est telle, que la dissociation de l'eau devient nulle, qu'il se forme une couronne de plomb métallique, précédée et suivie d'un dépôt jaune de litharge condensée sur les parois.

*Méthode de refroidissement.* — M. H. Sainte-Claire Deville a fait passer dans un tube de porcelaine rempli de fragments de porcelaine et fortement chauffé, un courant rapide d'acide carbonique, chargé de vapeur d'eau qu'il a prise en traversant un flacon rempli de ce liquide et chauffé à 90 degrés environ. Si l'on reçoit le courant gazeux qui sort de l'appareil, dans de longs tubes fermés, pleins de dissolution de potasse, tout l'acide carbonique est absorbé, et l'on trouve un résidu insoluble dont l'analyse donne :

	I	II
Oxygène.....	46,1	46,8
Hydrogène.....	35,4	31,9
Oxyde de carbone.....	12,0	10,7
Azote.....	6,5	10,6
	<hr/> 100,0	<hr/> 100,0

Ce résidu, qui contient les gaz de l'eau, montre que ce liquide a été décomposé lors de son passage dans le tube incandescent, et si, en arrivant dans les parties plus froides, la recombinaison des éléments séparés n'a pas été complète, cela tient à deux causes :

On sait d'abord qu'un mélange détonant dilué dans une grande quantité d'un gaz inerte devient incombustible, il ne s'enflamme pas au contact d'un corps allumé, et il résiste à l'action de l'étincelle électrique. Tel est le cas du mélange d'hydrogène et d'oxygène qui, dans l'expérience précédente, est répandu dans une masse d'acide carbonique, considérable par rapport à la sienne. Cependant un tel mélange, après avoir traversé lentement un tube de porcelaine rempli de fragments de porcelaine et chauffé au rouge sombre, ne contiendrait plus d'éléments susceptibles de s'unir entre eux. Mais il n'en est plus de même s'il passe dans le tube avec une grande rapidité, le refroidissement s'effectue, dans ce cas, très vite, et la masse gazeuse arrivant brusquement à la température à

laquelle les éléments de l'eau, disséminés dans une grande quantité d'acide carbonique, ne peuvent plus se combiner, on peut, si la vitesse des gaz qui traversent le tube de porcelaine chauffé au blanc est suffisante, recueillir de l'hydrogène et de l'oxygène dans les produits qui se dégagent. Quant à l'azote et à l'oxyde de carbone, ils ont la même origine que dans les expériences précédentes.

Toutefois la quantité d'oxygène et d'hydrogène qui se recombinent, est beaucoup plus considérable ici que lorsqu'on fait intervenir un tube poreux pour séparer les éléments dissociés; les volumes des gaz non absorbables par la potasse que l'on recueille, sont, dans les mêmes circonstances et dans le même temps, quatre fois moindres lorsqu'on entraîne les gaz avec de l'acide carbonique, que lorsqu'on les sépare à l'aide de la diffusion.

*Décomposition de l'eau par le platine.* — Ce brusque refroidissement qui empêche la recombinaison d'éléments séparés, donne l'explication d'une expérience de Grove, dans laquelle la dissociation de l'eau est manifeste. Ce physicien, plongeant dans l'eau une grosse sphère de platine rendu incandescent à l'aide du chalumeau à gaz tonnants, obtenait un gaz composé d'hydrogène et d'oxygène, et provenant évidemment de la décomposition de l'eau. MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray, en versant dans ce liquide des masses de 1 à 3 kilogrammes de platine fondu, obtinrent de grosses bulles de gaz faisant explosion au contact d'un corps enflammé. Enfin, quand on y plonge un fil de platine maintenu au blanc par le passage d'un courant énergique, on voit se dégager tout le long des bulles d'un mélange détonant d'oxygène et d'hydrogène, provenant de la décomposition de l'eau.

Le platine à haute température vaporise autour de lui une certaine quantité d'eau, et la vapeur formée le préserve, comme dans les expériences de M. Boutigny, du contact du liquide environnant. Cette vapeur fortement chauffée se décompose en partie, et tandis que les gaz dissociés, dont le volume est très considérable par rapport à leur poids, sont brusquement refroidis en montant à la surface de l'eau, le platine, lui, entraîné par sa densité, descend au fond du vase, et la vitesse du refroidissement est telle, qu'une partie des gaz séparés échappe à la recombinaison. Du reste, dans les expériences de M. Grove, le mélange détonant contenait toujours un peu d'azote, matière inerte dont la présence favorisait, comme nous l'avons expliqué, le maintien des gaz dissociés à l'état de séparation.

L'influence de ce gaz inerte est considérable; ainsi M. H. Sainte-Claire Deville n'a pas pu recueillir de gaz détonants, en faisant passer dans un tube de platine chauffé au rouge blanc un courant très rapide de vapeur d'eau pure; celle-ci s'est entièrement reconstituée, d'abord à cause de l'absence de tout corps inerte, et aussi parce que la chaleur latente de la vapeur d'eau, qui est considérable, s'oppose à un refroidissement très rapide de la masse gazeuse.

Ces expériences démontrent bien que l'eau se décompose par le seul fait de la chaleur, à une température très inférieure à celle de sa formation; cette dernière est en effet voisine de 2000 degrés, valeur qui n'est atteinte dans aucune des opérations que nous venons d'indiquer.

**Dissociation de l'acide carbonique.** — La dissociation de ce gaz peut être mise en évidence plus facilement que celle de l'eau, à cause de la difficulté qu'éprouvent à se combiner de petites quantités d'oxygène et d'oxyde de carbone, disséminées dans une grande masse d'un gaz inerte.

M. H. Sainte-Claire Deville fait passer un courant d'acide carbonique pur dans un tube de porcelaine étroit, rempli de fragments de porcelaine, et porté à 1300 degrés environ; on recueille les gaz qui se dégagent dans des tubes longs et de faibles diamètres, remplis d'une dissolution de potasse destinée à absorber l'acide carbonique. Lorsque celui-ci passe dans le tube avec une vitesse de 7<sup>m</sup>,83 à l'heure, on trouve dans les éprouvettes 20 à 30 centimètres cubes d'un mélange fortement explosif, non absorbable par la potasse, et dont la composition constante est :

Oxygène.....	30,0
Oxyde de carbone.....	62,3
Azote.....	7,7
	<hr/> 100,0

L'azote provient de l'air entraîné par l'acide carbonique; ce dernier, reçu dans des tubes à potasse, laisse en effet un résidu non absorbé, renfermant 86 d'azote et 14 d'oxygène, et dont le volume est de 1<sup>cc</sup>,4, pour une quantité d'acide carbonique égale à celle qui, après avoir été chauffée, a donné de 20 à 30 centimètres de mélange détonant.

**Dissociation de l'oxyde de carbone.** — Pour étudier ce corps, qui donne en se dédoublant un produit solide, le charbon, et un gaz, l'oxygène, M. H. Sainte-Claire Deville a imaginé un appareil excessivement remarquable, auquel il a donné le nom de *tube chaud et froid*, et qui est susceptible de recevoir un grand nombre d'applications.

**Emploi du tube chaud et froid.** — Il se compose (fig. 49) d'un tube P' de porcelaine, placé dans un fourneau où l'on peut développer une température extrêmement élevée et fermé aux extrémités par des bouchons de liège qui soutiennent dans son axe un tube mince LL' de 8 millimètres de diamètre, en laiton argenté. Des tubes T T', ajustés dans les bouchons qui ferment le cylindre de porcelaine, permettent de faire circuler un courant gazeux dans l'intervalle qui s'étend entre les parois de cette enveloppe et celles du tube métallique central; on fait passer continuellement dans ce dernier un rapide courant d'eau froide.

Dans l'appareil ainsi disposé, on a, dans un espace restreint, une surface cylindrique de porcelaine violemment chauffée, et une surface concentrique de laiton très froide. On peut enduire le tube métallique des substances organiques les plus altérables, telles que la teinture de tournesol, et si la couche en est peu épaisse, quelle que soit la température à laquelle on porte le tube de porcelaine, elle sera toujours protégée contre l'action de la chaleur par le courant d'eau froide qui traverse le tube de laiton, pourvu que celui-ci ait des parois suffisamment minces. Comme la conductibilité calorifique des gaz est

sensiblement nulle, que la masse des gaz très chauds qui remplissent l'espace annulaire est excessivement petite, comparée à celle de l'appareil réfrigérant, le refroidissement de la matière expérimentée au contact du tube métallique, pourra être regardé comme instantané.

On dirige dans l'espace annulaire un courant d'oxyde de carbone pur, avec une vitesse de 4 à 6 litres à l'heure, et l'on recueille les produits qui sortent du tube dans une éprouvette à potasse capable d'absorber l'acide carbonique qui peut se former, et dont on constate la présence dès que l'appareil est porté au rouge vif. L'oxyde de carbone a donc été partiellement décomposé en charbon, et en oxygène qui a été employé, au moins en partie, à faire de l'acide carbonique avec l'oxyde de carbone inaltéré. Les portions de ce gaz, qui sont en contact avec les parois inférieures de la porcelaine, s'échauffent beaucoup et s'élèvent rapidement vers l'axe du tube, après s'être en partie décomposées en oxygène et carbone qu'elles entraînent avec elles. Ce courant ascendant rencontre le tube

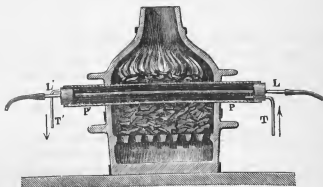


FIG. 49.

froid et rugueux de laiton, auquel s'attachent mécaniquement les particules de charbon qui dès lors, refroidies par le contact de la paroi froide, échappent à l'action de l'oxygène resté libre, ou de l'acide carbonique formé à ses dépens. La quantité de charbon que l'on recueille sur le tube central est en effet en rapport avec celle d'acide carbonique qui est retenue dans le tube à potasse, et c'est bien sur les parois inférieures du laiton, les seules qui reçoivent le choc du courant gazeux ascendant, que se trouve fixé le dépôt de charbon.

*Action du charbon sur l'oxyde de carbone et sur l'acide carbonique.* — Cette expérience, qui met en évidence la décomposition de l'oxyde de carbone par la chaleur, montre en outre que, même en passant sur un excès de charbon chauffé, ce gaz doit nécessairement se transformer partiellement en acide carbonique.

Pour le vérifier directement, M. H. Sainte-Claire Deville a placé dans un tube de verre du noir de fumée longtemps calciné dans un courant d'oxyde de carbone et pesé, puis il a fait passer dans le tube chauffé un courant d'oxyde de carbone pur; les gaz qui se dégagent, traversent des tubes de Liebig qui retien-

nent l'acide carbonique formé, et permettent d'en mesurer le poids. On constate alors que celui du noir de fumée augmente lentement, en même temps qu'il se forme de l'acide carbonique; le phénomène est peu marqué dans le verre, même à sa température de ramollissement, mais en le remplaçant par un tube de porcelaine, on peut, en faisant passer 10 à 15 litres d'oxyde de carbone sur du noir de fumée maintenu à une température inférieure au point de fusion de l'argent, produire rapidement plusieurs décigrammes d'acide carbonique.

Comme, d'autre part, cet acide peut se dissocier en oxygène et oxyde de carbone en présence d'oxygène en excès, il en résulte qu'un mélange d'oxygène et d'acide carbonique, qui traverse un tube chauffé au rouge, contient de l'oxyde de carbone, malgré ce que ce résultat peut présenter de paradoxal. Cela est démontré d'ailleurs par les expériences de MM. Dumas et Stas, qui ont constaté que le charbon, en brûlant dans un grand excès d'oxygène, ne donne jamais de l'acide carbonique pur, mais un mélange de ce gaz avec des quantités variables d'oxyde de carbone.

*Étude des produits gazeux des foyers métallurgiques.* — Les analyses faites par M. Cailletet sur les produits gazeux des foyers métallurgiques, montrent encore qu'à une température supérieure à celle de la fusion du platine, l'oxygène reste sans action sur le charbon, l'hydrogène et l'oxyde de carbone.

Ce savant puise les gaz dans le foyer, au moyen d'un tube de cuivre d'un demi-millimètre de diamètre, engagé dans une des branches d'un second tube plus large, également en cuivre et recourbé en U; un courant d'eau froide, provenant d'un réservoir supérieur, parcourt l'anneau cylindrique laissé libre entre les deux tubes, et entretient constamment l'appareil à une température de 10 degrés environ. Une des extrémités du tube étroit vient percer la courbure du tube en U et s'y arrête au moyen d'une soudure à l'étain, l'autre sort par l'ouverture libre et vient aboutir à l'aspirateur.

Cette partie de l'appareil est un flacon de 3 à 4 litres, fermé en haut par une capsule métallique soudée à un robinet à trois voies, auquel vient aboutir le tube conducteur du gaz. Ce flacon porte également une tubulure inférieure, mise en rapport, au moyen d'un tube de caoutchouc, avec celle d'un flacon qui lui est tout semblable. Il est bien évident que l'eau dont l'aspirateur est rempli tombera dans le second flacon, si l'on vient à abaisser celui-ci, et qu'en même temps les gaz du foyer, mélangés à l'air de l'appareil, viendront remplacer l'eau écoulée. Afin d'obtenir ces derniers entièrement purs, il faudra, après avoir recueilli environ 1 litre du mélange gazeux, manœuvrer le robinet à trois voies de manière à fermer l'entrée du tube abducteur, et à mettre le flacon en communication avec l'air; en soulevant alors le flacon inférieur, l'eau en rentrant expulsera les gaz qui l'avaient déplacée. Quand le flacon aspirateur sera de nouveau rempli de liquide, on rétablira la communication du foyer avec lui, et l'écoulement de l'eau déterminera la rentrée des gaz, purs alors de tout mélange.

L'appareil ainsi construit est entièrement étanche, l'hydrogène peut y être conservé pendant plusieurs jours; il est d'un maniement des plus faciles, le tube en U pouvant être placé dans un foyer d'une température quelconque, pourvu que le courant d'eau froide soit entretenu régulièrement.

Les gaz extraits de la partie la plus chaude d'un haut fourneau, là où la porcelaine et le platine se liquéfient, présentent la composition suivante :

	I	II	III	IV
Oxygène.....	15,24	15,75	13,15	12,33
Hydrogène.....	1,80	»	»	»
Oxyde de carbone.....	2,10	1,30	3,31	2,10
Acide carbonique.....	3,00	2,15	1,04	4,20
Azote.....	77,86	80,80	82,50	81,37
	100,00	100,00	100,00	100,00

Ces faits viennent à l'appui des idées de M. H. Sainte-Claire Deville, à savoir que l'oxygène reste sans action sur l'hydrogène, le charbon et l'oxyde de carbone, au sein d'une masse combustible portée à une température supérieure à celle de la fusion du platine. M. Cailletet a vérifié aussi que le refroidissement amène une différence considérable dans la composition des gaz primitivement dissociés par une température élevée. En effet, aspirés à 15 mètres de la grille, là où la température est voisine de 500°, au lieu de donner la composition III, IV ils donnent à l'analyse :

	V	VI
Oxygène.....	8,00	7,30
Oxyde de carbone.....	2,40	4,02
Acide carbonique.....	7,12	7,72
Azote.....	82,48	80,96
	100,00	100,00

On voit que les éléments, primitivement séparés, se sont recombinés en partie, mais le phénomène est bien plus saisissant, si au lieu de recueillir les gaz avec l'appareil décrit plus haut, et refroidi à 10°, on les aspire avec un simple tube métallique; dans ce cas, en passant lentement de la température rouge à celle de l'aspirateur, leurs éléments se combinent et l'oxygène disparaît en majeure partie pour former de l'acide carbonique, aux dépens de l'oxyde de carbone, et du charbon tenu en suspension dans la flamme. On trouve en effet

Oxygène.....	1,21
Oxyde de carbone.....	1,42
Acide carbonique.....	15,02
Azote.....	82,35
	100,00

**Dissociation de l'acide sulfureux.** — Lorsqu'on dirige dans le tube chaud et froid porté à 1200 degrés environ, un courant d'acide sulfureux pur, on constate aisément sa dissociation et la formation de soufre et d'acide sulfurique anhydre. Quand le gaz a passé pendant quelques heures dans l'appareil, on trouve le tube froid de laiton fortement argenté, noirci et sulfuré à la surface, et recouvert d'acide sulfurique anhydre qui attire immédiatement l'humidité de l'air.



L'acide sulfureux qui, avant les travaux de M. H. Sainte-Claire Deville, était regardé comme tout à fait inaltérable par la chaleur, s'est dédoublé en soufre qui s'est déposé sur la surface froide de l'argent en donnant un sulfure noir, et en oxygène qui s'est combiné avec l'acide sulfureux non décomposé, pour donner de l'acide sulfurique anhydre; celui-ci, une fois condensé sur le tube froid, a échappé à l'action de la chaleur.

L'argent, qui n'exerce, comme on le sait, aucune action sensible sur l'acide sulfureux à la température de 300 degrés, n'en a pas à plus forte raison à 40 degrés, température du courant d'eau qui traverse le tube métallique.

**Dissociation de l'acide chlorhydrique.** — Elle a été constatée en dirigeant dans le tube chaud et froid un courant de ce gaz entièrement absorbable par l'eau, et complètement privé de chlore par son passage dans une dissolution de sulfate de protoxyde de fer. Le tube froid est recouvert d'une couche miroitante d'amalgame d'argent, fournissant un réactif sensible du chlore qui l'attaque à la température ordinaire, tandis que l'acide chlorhydrique est sans action sur lui, même à 360 degrés. L'appareil étant chauffé vers 1500 degrés, on constata que le mercure, et même l'argent, s'étaient légèrement chlorurés à la surface, car en mouillant le tube amalgamé avec de l'ammoniaque, il noircissait, en même temps que ce liquide dissolvait un peu de chlorure d'argent; il s'était donc formé du chlore, et, dans une opération conduite avec un soin tout particulier, il fut possible de recueillir quelques centimètres cubes d'hydrogène. Ainsi l'acide chlorhydrique regardé, jusqu'aux expériences de M. H. Sainte-Claire Deville, comme résistant absolument à l'action de la chaleur, se décompose; la tension de dissociation est très faible à 1300 degrés, et malgré la facilité avec laquelle le chlore et l'hydrogène se combinent, l'emploi du tube chaud et froid permet de les maintenir séparés pendant le refroidissement du gaz.

Si l'on opère à température fort élevée, l'acide chlorhydrique décompose le feldspath de la couverte vitreuse de la porcelaine, et le tube froid se recouvre d'un mélange pulvérulent de chlorure d'aluminium et de chlorure de potassium, qui masque la décomposition de l'acide chlorhydrique par l'effet de la chaleur seule.

**Expériences qui permettent de mesurer la tension de dissociation à diverses températures.** — Les expériences qui précèdent permettent de démontrer la dissociation des corps considérés, mais non de mesurer la tension de dissociation dans les différents cas; si l'on arrive, en effet, à recueillir une portion des éléments séparés, il est manifeste aussi qu'une grande partie des corps dissociés se recombine sous l'action d'une température plus basse. Les recherches que nous allons exposer maintenant ont pour but, non seulement de mesurer cette tension, mais encore d'étudier comment elle varie avec la température.

**Dissociation du carbonate de chaux.** — Le spath d'Islande se prête aisément à cette étude; la surface des cristaux, ordinairement nette et très brillante, subit à la suite de la moindre décomposition sous l'influence de la chaleur une alté-

ration très appréciable; elle devient mate, opaque et blanche, comme celle de certains sels effleuris.

M. Debray plaçait des fragments de spath d'Islande dans une nacelle de platine, contenue elle-même dans un tube de porcelaine; ce dernier pouvait être maintenu pendant un temps quelconque à une température constante de 350, 440, 860 ou 1040 degrés, en employant des bains de vapeur de mercure, de soufre, de cadmium ou de zinc renfermées dans une étuve (fig. 50) semblable à celles que MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost ont employées dans leurs



FIG. 50.

recherches sur les densités de vapeurs (p. 379). Les deux extrémités du tube de porcelaine communiquaient, l'une avec un baromètre à siphon, par l'intermédiaire d'un tube très fin, l'autre avec une machine pneumatique de Geissler, qui permettait d'y faire le vide, de recueillir le gaz que l'on en faisait sortir, enfin d'y introduire un gaz étranger.

La décomposition du spath d'Islande, nulle à 350 degrés, est à peine sensible à 440; c'est à peine si, à cette température, la surface des cristaux se ternit. Dans la vapeur de cadmium, il se dégage de l'acide carbonique, jusqu'à ce que ce gaz exerce dans l'appareil une tension de 85 millimètres, puis la décomposition cesse. Si l'on retire de l'acide carbonique à l'aide de la machine, la tension diminue, et immédiatement alors la décomposition recommence, jusqu'à ce que la pression de 85 millimètres soit atteinte de

nouveau; quand, au contraire, on laisse refroidir lentement l'appareil, l'acide carbonique dégagé est réabsorbé par la chaux, et le vide devient complet dans le tube.

Si, après avoir enlevé de l'acide carbonique de manière à avoir une certaine proportion de chaux libre, on en laisse rentrer une quantité telle, que sa pression totale soit supérieure à 85 millimètres, la base se combine lentement à l'acide jusqu'à ce que la tension de ce dernier redevienne égale à 85 millimètres. La chaux, qui, à la température ordinaire, n'absorbe pas l'acide carbonique, ne commence à s'en emparer qu'au rouge sombre, c'est donc seulement à partir de cette limite que l'opération peut avoir lieu.

Cette tension de 85 millimètres ne dépend en aucune façon, d'ailleurs, de la quantité de carbonate de chaux décomposé; si, en effet, on introduit dans l'appareil de la chaux vive et une certaine quantité d'acide carbonique bien insuffisante pour la saturer, on voit qu'à la température de 860 degrés, toute action s'arrête, lorsque, dans le tube, la pression du gaz, supposée d'abord supérieure à 85 millimètres, est arrivée à cette valeur.

A 1040 degrés, dans la vapeur de zinc, les phénomènes se reproduisent d'une façon identique, à cela près que la tension de l'acide carbonique dégagé doit devenir égale à 520 millimètres, pour que la décomposition cesse de se produire.

Ainsi, tandis qu'à 1040 degrés, par exemple, de la chaux se transforme en carbonate de chaux dans un courant d'acide carbonique sous la pression atmosphérique, le spath d'Islande placé dans les mêmes conditions ne perd pas sa

transparence; au contraire, en supprimant le courant gazeux, puis enlevant l'acide carbonique au fur et à mesure de sa production, de manière à empêcher d'atteindre la pression de 520 millimètres, la décomposition du carbonate s'effectue jusqu'à ce qu'il soit transformé tout entier en chaux vive.

Ces expériences montrent qu'à chaque température correspond une valeur constante de la tension de dissociation, valeur qui va en croissant à mesure que l'on chauffe davantage. On voit qu'il y a analogie complète avec le phénomène de la formation des vapeurs, lequel s'effectue de manière à donner une tension maximum qui, invariable quand la température ne change pas, va en s'élevant avec elle. De même que l'on peut vaporiser totalement un liquide à une température donnée, en enlevant la vapeur à mesure qu'elle se forme, pour l'empêcher d'atteindre sa tension maximum, de même la décomposition du carbonate de chaux peut devenir complète, à 860° par exemple, si l'on enlève l'acide carbonique à mesure qu'il se dégage, de manière à l'empêcher d'atteindre dans l'appareil la pression de 85<sup>mm</sup>, valeur de la tension de dissociation à cette température.

Gay-Lussac avait constaté que la présence de l'eau favorise la décomposition du carbonate de chaux par la chaleur, et qu'avec son concours celle-ci peut avoir lieu à une température inférieure à celle qui est habituellement nécessaire. Cette action, dit-il, paraît purement mécanique, l'eau entraînant l'acide carbonique formé et l'empêchant de faire pression sur celui qui reste combiné avec la chaux; en amenant le carbonate à une température un peu inférieure à celle de sa décomposition, puis faisant passer dans le tube un courant d'air, il se dégage de l'acide carbonique tant que dure le courant d'air, mais le dégagement s'arrête quand celui-ci cesse de passer; le vide enfin, ajoute Gay-Lussac, agit plus efficacement encore. Ce savant regarde comme l'expression d'une vérité générale, que, lorsque dans une décomposition il peut se produire un élément gazeux, on peut la faciliter au moyen du vide, la retarder ou l'empêcher à l'aide de la pression; il rapproche de ce fait l'expérience de Hall sur la fusion du carbonate de chaux sans décomposition à très haute température. Les expériences de M. Debray donnent l'explication très nette des observations de Gay-Lussac; tandis qu'à une température donnée, la décomposition du carbonate de chaux doit s'arrêter lorsque la pression de l'acide carbonique dégagé atteint la valeur de la tension de dissociation qui correspond à cette température, le vide, un courant d'air ou de vapeur d'eau qui entraînent cet acide, l'empêchent d'atteindre cette tension, et par suite, rendent la décomposition du carbonate continue; elle est d'autant plus rapide, que le vide ou le courant de gaz entraînent plus rapidement l'acide carbonique dégagé. La pression produit le phénomène inverse, et si l'on chauffe le spath d'Islande à sa température de fusion, en ayant soin d'introduire dans l'appareil de l'acide carbonique sous une pression égale à la tension de dissociation du carbonate de chaux à cette température, ce dernier ne pourra pas dégager de nouvel acide, et comme dans l'expérience de Hall, il fondra sans se décomposer.

**Dissociation de l'acide iodhydrique.** — La décomposition de cet acide a été

successivement étudiée par M. P. Hautefeuille et par M. Lemoine; ce gaz progressivement chauffé, commence à présenter vers 180° une nuance violette appréciable, due à de l'iode mis en liberté. Toutefois cette température est probablement inférieure à celle à laquelle commence la dissociation de l'acide iodhydrique, parce que celui-ci attaque le sulfate de soude que Pelouze a démontré exister dans tous les verres, en donnant de l'eau, de l'acide sulfhydrique et de l'iode. La coloration augmente lentement d'abord, puis très rapidement dès qu'on dépasse 440°. Pour déterminer la tension de dissociation à une température donnée, on place le gaz dans des ballons scellés en verre vert, que l'on refroidit très brusquement en les retirant du bain à température fixe qui a servi à les chauffer, et qu'on ouvre ensuite sur une dissolution de sel marin qui ne dissout pas l'hydrogène libre, mais qui absorbe l'acide iodhydrique non attaqué. Le volume de l'hydrogène recueilli sert à calculer la tension que l'on cherche.

Si, d'autre part, on fait passer sur de la mousse de platine portée à une température constante, un mélange à volumes rigoureusement égaux d'hydrogène et de vapeur d'iode, les deux gaz se combinent en partie avec production d'acide iodhydrique, et la proportion des éléments non combinés est précisément celle qu'on obtiendrait à la même température, en faisant passer sur la mousse de platine de l'acide tout formé; l'acide iodhydrique est donc un corps qui, dans les mêmes conditions et à la même température, se forme, ou se décompose, suivant que la tension de ses éléments redevenus libres, est plus petite ou plus grande, que la tension de dissociation de l'hydracide à la température de l'expérience.

La présence d'un corps poreux comme la mousse de platine, qui agit en condensant les gaz, c'est-à-dire en augmentant leur pression, ne modifie pas la quantité d'acide décomposée à une température déterminée. Mais, comme la limite à laquelle s'arrêtent les deux réactions inverses, limite qui est la même, quand on part d'un mélange d'iode et d'hydrogène, ou bien d'acide iodhydrique tout formé, est d'autant plus vite atteinte que la pression est plus considérable, il s'ensuit que la mousse de platine permet d'arriver, presque immédiatement, à cette valeur limite, tandis que sous la pression ordinaire il faut un temps souvent très long, et qui varie énormément avec la température à laquelle on opère. Ainsi, tandis qu'à 440 degrés on atteint la limite en quelques heures, à 350 degrés on n'y arrive qu'au bout de trois à quatre jours, et à 265 degrés après plusieurs mois seulement.

La quantité de gaz dissocié, et par suite la tension de dissociation, augmentent avec la température; on trouve pour la proportion de gaz décomposé :

Degrés.	Hautefeuille.	Lemoine.
—	—	—
A 175.....	10,5 p. 100.	»
195.....	17,5	»
250.....	18,7	»
350.....	19,0	18,6
440.....	19,5	25 à 26
700.....	22,2	»

L'influence de la pression est indiquée par les nombres suivants, qui représentent la quantité de gaz dissocié à 440 degrés, sous des pressions bien différentes :

Atmosphères.		Proportion de gaz dissocié.
Sous	4,5	24,0 centièmes.
	2,3	25,5
	1,0	26,0
	0,5	25,0
	0,2	29,0

**Dissociation des chlorures ammoniacaux.** — La manière dont varie la tension de dissociation avec la température, tout en restant constante pour chaque degré du thermomètre, a été étudiée par M. Isambert sur les combinaisons que l'ammoniaque forme avec un grand nombre de chlorures métalliques anhydres. Le chlorure pur et sec est placé dans un tube de verre étiré à ses deux extrémités, et dans lequel on fait passer un courant de gaz ammoniac également pur et sec; la pesée de l'appareil avant le passage du courant gazeux, puis quand toute absorption a cessé, donne la quantité du gaz condensé, et par conséquent la composition du produit qui a pris naissance. Pour en déterminer la tension de dissociation, on l'enferme dans un tube bouché à une extrémité, portant à l'autre un robinet de verre, et un tube de caoutchouc qui le relie à une machine pneumatique de Geissler; on peut ainsi faire le vide dans l'appareil, puis ouvrir le robinet de verre de manière à permettre au gaz ammoniac de se répandre dans la machine qui joue le rôle de manomètre. Le jeu de celle-ci permet donc de maintenir le composé ammoniacal enfermé aussi longtemps qu'on le veut, dans un espace clos où la tension du gaz qui se dégage est exactement mesurée; on voit celle-ci augmenter peu à peu d'abord, puis, au bout d'un temps variable et souvent assez long, atteindre une valeur maximum qui est la tension de dissociation à la température de l'expérience. On peut, à l'aide de la machine, expulser une certaine quantité du gaz ammoniac dégagé, ou bien en introduire, et constater que, dans le premier cas, la matière en laisse échapper de nouveau, que, dans le second, elle en absorbe, jusqu'à ce que la pression marquée par le manomètre revienne à une valeur fixe et toujours la même, qui est égale à la tension de dissociation. Pour opérer à diverses températures, il suffit de plonger le tube qui contient le composé ammoniacal dans un bain d'eau ou d'huile, maintenu à un degré de chaleur invariable pendant toute la durée d'une expérience; voici quelques-uns des résultats trouvés par M. Isambert, T indique la température, P, la tension de dissociation correspondante :

$$\text{AgCl}, 3 \text{ AzH}^3$$

T	P
Degrés.	Millim.
0,0	293
10,6	505
17,5	655
24,0	937

$$2 \text{ AgCl}, 3 \text{ AzH}^3$$

T	P
Degrés.	Millim.
20,0	93
31,0	125
47,0	268
58,5	528

$$\text{CuCl}, 4 \text{ AzH}^3$$

T	P
Degrés.	Millim.
0,0	
10,4	231
16,0	320
20,4	390

$\text{AsCl}_3, 3 \text{ AsH}^3$		$2 \text{ AsCl}_3, 3 \text{ AsH}^3$		$\text{AsCl}_4, 4 \text{ AsH}^3$	
T.	P.	T.	P.	T.	P.
Degrés.	Millim.	Degrés.	Millim.	Degrés.	Millim.
28,0	1355	69,0	786	25,8	541
34,2	1713	71,5	946	30,6	697
48,5	2414	77,5	1198	34,8	874
51,5	4132	83,5	1593	39,0	1081
54,0	4641	86,1	1813	43,5	1451
57,0	4880 ( $\text{AsH}^3$ se liquéfie)	88,5	2013	46,2	1551
		103,0	4880 ( $\text{AsH}^3$ se liquéfie)	53,5	1916

$\text{CaCl}_2, 2 \text{ AsH}^3$		$\text{CaI}_2, 3 \text{ AsH}^3$		$\text{MgCl}_2, 3 \text{ AsH}^3$	
T.	P.	T.	P.	T.	P.
Degrés.	Millim.	Degrés.	Millim.	Degrés.	Millim.
11,0	145	108,0	104	117,0	207
10,0	128	115,0	138	122,0	349
20,4	318	126,0	174	131,0	520
37,0	591	131,0	214	140,0	719
46,0	943	140,5	366	149,0	915
53,0	1218	153,5	584	150,0	1100
"	"	164,0	836	152,0	1199
"	"	172,0	1054	157,0	1411
"	"	175,5	1286	"	"
"	"	183,0	1542	"	"
"	"	185,5	1706	"	"

$\text{ZnCl}_2, 3 \text{ AsH}^3$		$\text{ZnCl}_2, 2 \text{ AsH}^3$		$\text{ZnCl}_2, \text{AsH}^3$		$\text{Hg}^2\text{Cl}_2, \text{AsH}^3$	
T.	P.	T.	P.	T.	P.	T.	P.
Degrés.	Millim.	Degrés.	Millim.	Degrés.	Millim.	Degrés.	Millim.
16,8	82	31	57	222	96	163	291
20,2	103	46	107	225	131	167	352
26,0	129	58	175	237	238	173	430
37,4	256	68	291	253	572	179	547
44,0	343	76	433	278	815	185	662
52,5	563	82	556	297	1021	189	751
60,8	828	90	771	"	"	194	914
67,0	1041	95	930	"	"	201	1055
70,5	1228	100	1086	"	"	"	"
74,0	1453	109	1555	"	"	"	"
77,5	1672	112,5	1750	"	"	"	"
78,5	1722	"	"	"	"	"	"

**Dissociation des composés que l'acide sélénieux forme avec les hydracides.**

— M. A. Ditte, qui a découvert ces composés, mesure indirectement leur tension de dissociation de la façon suivante : La matière qui se dissocie est enfermée dans un flacon A (fig. 51) placé dans un bain M à température convenable, et muni d'un bouchon de caoutchouc. Celui-ci porte un tube à robinet de verre *r*, relié à un autre robinet à trois voies R, qui permet de le mettre en rapport avec une machine à mercure C, et avec un ballon de verre B, fermé lui-même par un troisième robinet *r'*. Le flacon A étant maintenu à une température déterminée, on commence par faire le vide dans le ballon B, et on le pèse ; on l'adapte ensuite au robinet à trois voies R, puis on laisse les deux ballons com-

muniquer librement entre eux, après avoir fait également le vide dans A. L'hydracide se dégage jusqu'à ce que sa pression soit égale à la tension de dissociation de la substance; on ferme alors tous les robinets et l'on pèse de nouveau le ballon B, son augmentation de poids fait connaître la quantité de

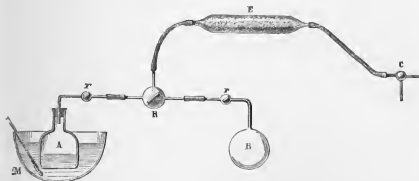


FIG. 51.

l'hydracide qui s'y trouve, et permet de calculer la tension de dissociation du composé étudié. Les résultats sont les suivants :

$\text{SeO}_3, \text{HCl}$		$\text{SeO}_3, 2\text{HCl}$		$2\text{SeO}_3, 5\text{HBr}$	
T.	P.	T.	P.	T.	P.
Degrés.	Millim.	Degrés.	Millim.	Degrés.	Millim.
10	0	— 20,0	60	— 6	108
30	15	— 18,4	70	0	135
40	48	0,0	219	+ 11	191
55	142	+ 12,0	418	14	209
75	313	13,5	447	30	287
76	338	15,2	506	41	335
100	664	22,5	672	54	404
118	1012	33,0	995	62	440

**Dissociation de l'oxyde d'iridium.** — MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray ont étudié cette matière, qui se décompose à très haute température, en la plaçant à l'intérieur d'un tube de porcelaine, enfermé dans un moufle cylindrique, qui, à l'aide d'un fourneau chauffé au pétrole ou à l'huile lourde du gaz, peut être porté jusqu'au point de fusion de la porcelaine. La température est mesurée par un thermomètre à air, dont le réservoir en porcelaine est placé dans le moufle, à côté du tube qui renferme l'oxyde d'iridium. On trouve ainsi :

T.	P.
Degrés.	Millim.
822	5
1003	203
1112	710
1139	745

Comme la tension de l'oxygène dans l'atmosphère est d'environ  $52^{\text{mm}}$ , il en

résulte que l'oxyde d'iridium, chauffé à l'air libre, se décompose à une température inférieure à 1000 degrés; en d'autres termes, à cette température et à toutes celles qui lui sont supérieures, l'iridium est absolument inoxydable à l'air.

**Dissociation de l'hydrate de chlore.** — M. Isambert l'a étudiée en plaçant l'hydrate dans un ballon à densité contenant de l'eau; le col du ballon est mastiqué à un tube deux fois recourbé, dont la grande branche, servant de tube manométrique, plonge dans l'acide sulfurique, et a plus de 90 centimètres de hauteur. On commence par chauffer le ballon de manière à dégager du chlore et à chasser tout l'air de l'appareil, puis alors on fait plonger le grand tube dans du mercure, qui peut servir de liquide manométrique, à la seule condition de placer au-dessus de lui un index d'acide sulfurique qui empêche toute attaque notable du métal. On trouve ainsi, pour les tensions de l'hydrate de chlore, à diverses températures :

T.	P.
Degrés.	Millim.
0°	220
3,3	375
5,0	481
6,6	571
7,6	644
8,0	671
9,1	776
10,1	832
11,0	950
11,7	1032
12,9	1245
14,5	1400

On voit que si, dans les conditions ordinaires, l'hydrate se détruit vers 9 degrés, c'est qu'alors sa tension de dissociation est égale à la pression atmosphérique; mais il se forme à des températures plus élevées, sous une pression plus considérable de chlore. Ainsi, dans l'appareil de Faraday, en chauffant l'hydrate à 24 degrés, pendant que l'autre branche du tube est maintenue à 7°, le chlore se liquéfie, une notable partie de l'hydrate n'étant pas encore détruite, et il suffit d'abaisser la température de 1 degré pour amener, sur les parois du tube et à la surface de l'eau, la production d'hydrate solide qui dans ces conditions se forme ainsi à 23 degrés, mais sous une pression d'environ 4 atmosphères. Ces expériences montrent bien comment, sous la pression ordinaire, et au-dessous de 9 degrés, c'est uniquement de l'hydrate qui se forme et qui se dissout dans l'eau, tandis, qu'au-dessus de cette température, on n'a plus qu'une simple dissolution du gaz; elles justifient l'explication que l'on donne des phénomènes particuliers que présente la solubilité du chlore dans l'eau.

**Relation entre la chaleur de formation d'un composé et sa tension de dissociation.** — M. Isambert a recherché si, dans leur dissociation, les composés ammonio-métalliques présentent une différence essentielle avec les combinaisons



ammoniacales. Il a constaté que l'iodure de palladium,  $\text{PdI}, 2\text{AzH}^3$ , dégage quand on le chauffe, du gaz ammoniac sous tension constante à une température déterminée, et égale à une atmosphère à 110 degrés. Quand la moitié du gaz a été chassée, la tension diminue rapidement, et c'est seulement à 235 degrés qu'on obtient de nouveau une pression constante de un atmosphère, avec l'iodure  $\text{PdI}, \text{AzH}^3$  qui reste comme résidu de la première décomposition.

Le chlorure de palladium se comporte de la même manière, il absorbe le gaz ammoniac sec pour former le chlorure de palladium,  $\text{PdCl}, 2\text{AzH}^3$ , qui se décompose en donnant une tension de ce gaz constante à une température donnée, et qui à 210 degrés atteint 760 millimètres. Il reste comme résidu le chlorure  $\text{PdCl}, \text{AzH}^3$ .

Il n'y a donc pas de différence essentielle entre les combinaisons capables de donner naissance à des composés ammonio-métalliques et les combinaisons telles que les chlorures ammoniacaux, seulement la formation des premières est accompagnée d'un dégagement de chaleur supérieur à celle des secondes, ce qui les rend plus difficilement décomposables par les acides. Il y a du reste entre les tensions de dissociation et les chaleurs de combinaison, une certaine relation que l'on peut énoncer en disant qu'à une température donnée, les tensions de dissociation de différents composés sont d'autant plus faibles que la formation du corps considéré dégage plus de chaleur. M. Isambert a trouvé en effet :

	Chaleur de formation	Température à laquelle la tension de dissociation est égale à 760 millim.
	Cal.	Degrés.
$\text{PdI}, \text{AzH}^3 + \text{AzH}^3$ .....	12,88	110
$\text{PdI}, \text{AzH}^3$ .....	17,0	235
$\text{PdCl}, \text{AzH}^3 + \text{AzH}^3$ .....	15,56	210
$\text{ZnCl}, \text{AzH}^3 + \text{AzH}^3$ .....	11,90	89
$\text{AgCl}, \text{AzH}^3 + 2\text{AzH}^3$ .....	$2 \times 13,07$	142
$\text{CaCl}, \text{AzH}^3$ .....	14,03	180

**Dissociation des sels hydratés. — Conditions de l'efflorescence.** — La tension de dissociation d'un composé qui se détruit ne croît pas toujours régulièrement avec la température, comme nous venons de le voir dans tous les exemples qui précèdent; il est des cas où elle n'est pas indépendante de la quantité de matière décomposée. Les recherches de M. Debray sur la dissociation du phosphate de soude, vont bien mettre ce fait en évidence.

Le sel à étudier est placé au fond d'un tube de verre disposé verticalement, et contenant un manomètre à mercure; on étire le tube à la partie supérieure, on y fait le vide aussi complètement que possible avec une machine à mercure, puis on fond la partie resserrée. On plonge l'appareil ainsi préparé dans un grand vase plein d'eau maintenue à température constante, et portant sur sa paroi antérieure une ouverture fermée par une glace, qui permet de relever, à travers l'eau, la différence de niveau du mercure dans les deux branches du manomètre. Au bout de quelque temps, la vapeur d'eau émise par le sel acquiert une certaine tension, qui demeure constante tant que la température

ne varie pas ; elle augmente avec elle et diminue quand celle-ci s'abaisse ; le sel effleuré réabsorbe alors une partie de l'eau qu'il avait laissé dégager à température plus élevée. Au moment où le sel fond dans son eau de cristallisation, la tension de dissociation n'éprouve aucune espèce de variation brusque, le phénomène est absolument continu, et il n'y a pas de variation dans cette tension pendant tout le temps que la fusion dure.

Cette simple expérience a donné à M. Debray la condition de l'efflorescence d'un sel hydraté, ou de l'hydratation d'un sel effleuré placés dans une atmosphère illimitée ; la pression de l'air extérieur ne joue aucun rôle dans le phénomène, mais la vapeur d'eau contenue dans cet air a une influence considérable. Si la tension de dissociation d'un sel hydraté est supérieure à la tension de la vapeur d'eau qui existe dans l'atmosphère au milieu de laquelle il se trouve, le sel s'effleurira, car la vapeur qu'il émet dans l'air s'y dissipant au fur et à mesure de sa production, ne peut atteindre une pression égale à la tension de dissociation du sel dans les conditions de l'expérience. Si, au contraire, la tension de la vapeur d'eau dans l'air est supérieure à celle que le composé hydraté émet en se décomposant, le sel effleuré réabsorbera cette vapeur, jusqu'à ce qu'il soit complètement hydraté, puisqu'il tend à ramener la pression de la vapeur d'eau qui pèse sur lui à être égale à sa tension de dissociation. On voit que les sels hydratés qui ne s'effleurissent pas dans l'air, le doivent à ce que la pression de la vapeur d'eau que contient l'atmosphère dans les conditions habituelles, est plus grande que celle de la vapeur qu'ils peuvent dégager à ces mêmes températures. Ils s'effleuriront dès qu'on les placera dans une atmosphère gazeuse où la tension de la vapeur d'eau sera plus petite que leur tension de dissociation.

**Variations de la tension de dissociation, dans le cas de plusieurs composés définis successifs.** — *Expériences de M. Debray.* — Nous avons dit que la tension de dissociation des sels hydratés n'est pas toujours indépendante de la quantité de sel décomposé. Ainsi, M. Debray a constaté que le phosphate de soude ordinaire,  $2\text{NaO},\text{HO},\text{PhO}^5,12\text{HO}$ , qui contient toute son eau (62,8 %), et celui qui n'en contient plus que 53 à 54 centièmes, donnent à la même température la même tension de dissociation ; mais si le sel ne renferme plus que 50 pour 100 d'eau, ce qui correspond au composé défini,  $2\text{NaO},\text{HO},\text{PhO}^5,7\text{HO}$ , qui cristallise dans l'eau au-dessus de 34 degrés, ou une quantité moindre, la tension de la vapeur émise est plus faible ; on trouve :

T.	2NaOHOPhO <sup>5</sup> avec	
	de 7 à 12 HO.	moins de 7 HO.
Degrés.	Millim.	Millim.
12,3	7,4	4,8
16,3	9,9	6,9
20,7	14,1	9,4
24,9	18,2	12,9
31,5	30,2	21,3
36,4 le sel est fondu	39,5	30,5
40,0 —	50,0	41,2

Ceci tient à ce que, dans la première période de la décomposition, le phos-

phate de soude se comporte comme sel à  $12\text{HO}$ , donnant à chaque température une tension de dissociation constante, quelle que soit d'ailleurs la quantité d'hydrate à  $7\text{HO}$  et d'eau existant dans le composé effleuri; mais quand la proportion d'eau dégagée est telle, qu'il ne reste plus que du phosphate à  $7\text{HO}$ , celui-ci se décompose à son tour, il donne alors des tensions constantes encore à chaque température, mais moindres que celles qui correspondent à la dissociation du premier composé.

L'étude approfondie d'un composé qui se dissocie permet donc de reconnaître les différentes combinaisons que deux corps peuvent former entre eux. Si, en procédant comme dans les expériences ci-dessus, à une température constante, on trouve une tension de dissociation qui, d'abord fixe pendant un certain temps, diminue ensuite pour s'arrêter bientôt à une nouvelle valeur constante, on peut être assuré que la première valeur de la tension correspondait à un composé défini, et que celui-ci, se décomposant peu à peu, s'est enfin totalement transformé en un deuxième composé, dont la seconde valeur fixe, trouvée pour la pression, représente la tension de dissociation. Si, au bout d'un certain temps, la température demeurant toujours invariable, cette seconde valeur diminue, puis que les variations s'arrêtent à une tension nouvelle, fixe comme les deux premières, on a là l'indice certain de l'existence d'un troisième composé défini. — C'est là une des plus belles conséquences des phénomènes de dissociation, complètement mise en lumière par les expériences de M. Debray sur la dissociation des sels hydratés.

*Expériences de M. Isambert.* — En appliquant ces données à l'étude des chlorures ammoniacaux, M. Isambert a pu constater le changement de valeur de la tension de dissociation qui correspond à la production de plusieurs composés différents, formés avec l'ammoniaque par le même chlorure anhydre. En effet, considérons, par exemple, les combinaisons du chlorure d'argent avec l'ammoniaque, il y en a deux : 1°  $\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$ , que l'on obtient en faisant passer un courant de gaz ammoniac sur du chlorure d'argent maintenu à zéro ou au-dessous, composé qui ne peut pas se produire au-dessus de 20 degrés, parce qu'alors sa tension de dissociation est supérieure à  $760^{\text{mm}}$ ; 2°  $2\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$  qui prend naissance entre 20 et 65 degrés, température à laquelle sa tension dépasse la pression atmosphérique ordinaire. Ce second composé peut encore se former au-dessous de 20 degrés, si l'on prend le premier, et qu'à l'aide de la machine pneumatique, on lui enlève une quantité d'ammoniaque suffisante pour le transformer en  $2\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$  dont la tension de dissociation aux mêmes températures est beaucoup plus faible, comme on peut s'en rendre compte en consultant les tableaux précédents (p. 210).

Or, si l'on a dans un tube le premier composé  $\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$ , et que l'on étudie sa dissociation à une température déterminée, on voit que la valeur de la tension demeure constante, lorsque par le jeu de la machine on enlève successivement du gaz ammoniac, et cela se produit tant que la portion qu'on a expulsée ne correspond pas à la moitié de la quantité totale que le chlorure a absorbée. Mais une fois que cette limite est atteinte, on n'a plus que le chlorure  $2\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$ , dont la tension de dissociation à la température considérée est

inférieure à celle de  $\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$  ; la pression ne reprendra donc plus sa valeur primitive, on la verra diminuer peu à peu à mesure qu'on enlèvera de nouveau gaz ammoniac, jusqu'à ce qu'elle atteigne une certaine valeur à partir de laquelle elle ne changera plus, et cette valeur représente précisément la tension de dissociation du deuxième composé dans les conditions de l'expérience. Il est aisé de voir qu'il en doit être ainsi, car au moment où, par des soustractions successives d'ammoniaque, on est arrivé à décomposer entièrement  $\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$ , il reste  $2\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$  entouré d'une atmosphère d'ammoniaque sous une pression égale à la tension de dissociation du premier composé ; si l'on aspire de nouveau de l'ammoniaque, la pression diminuera d'abord sans que le deuxième sel se décompose, et ce n'est que lorsque la pression du gaz restant deviendra inférieure à la valeur de la tension de dissociation de ce second sel qu'il commencera à se détruire si l'on continue à enlever du gaz, de manière à maintenir au-dessus de lui une tension constante et égale à sa propre tension de dissociation. Cela aura lieu tant qu'il restera dans le tube du chlorure  $2\text{AgCl}, 3\text{AzH}^3$  non décomposé, mais si, quand il n'y en aura plus, on enlève encore de l'ammoniaque, la tension diminuera graduellement et cette fois jusqu'à zéro.

Ce qui se passe avec le chlorure d'argent a lieu aussi avec les autres chlorures. Ainsi M. Isambert, s'appuyant sur les conclusions de M. Debray, a pu arriver à découvrir des combinaisons nouvelles, et à fixer définitivement la composition et les circonstances de formation d'un certain nombre de composés sur lesquels les chimistes étaient loin d'être d'accord. De la même manière, M. A. Ditte a pu arriver à distinguer les combinaisons différentes que l'acide sélénieux (p. 214) et les sulfates de mercure forment avec un même hydracide.

Nous verrons plus loin (p. 223) que la tension de dissociation fournit un caractère précieux qui permet encore, au moins dans certains cas, de distinguer très nettement si un corps examiné est, oui ou non, un composé défini.

**Dissociation dans une atmosphère inerte.** — La présence d'un gaz qui n'a d'action ni sur le composé qui se détruit, ni sur ses éléments, ne modifie en rien les phénomènes que nous venons de décrire, ou tout au moins la perturbation occasionnée est du même ordre que celle qu'apporte un gaz à la formation d'une vapeur. La tension de dissociation d'un corps, dans le vide ou dans une atmosphère inerte, présente la même valeur à la même température, tout comme la tension maximum d'une vapeur est représentée par le même nombre, que la vaporisation s'effectue dans le vide, ou qu'elle ait lieu dans un gaz.

## § 26. — DU MAXIMUM DE DISSOCIATION.

En dehors des variations qui se produisent lorsque des composés différents peuvent successivement prendre naissance, nous avons vu jusqu'ici la tension de dissociation croître régulièrement avec la température, de la même façon que l'on voit graduellement augmenter la tension maximum d'une vapeur, quand on chauffe de plus en plus le liquide qui lui donne naissance. Les faits que nous allons maintenant exposer prouvent que la valeur de la tension de disso-

ciation est susceptible de passer par un maximum, alors que la température s'élève d'une manière continue.

**Volatilisation apparente du silicium et du bore.** — MM. Troost et Hautefeuille ont observé que si, après avoir placé du silicium dans un tube de porcelaine, muni d'un regard de verre à l'extrémité par laquelle sortent les gaz que l'on fait circuler dans son intérieur, on chauffe ce tube, puis qu'on y fasse passer, lorsque le silicium est fondu, de l'hydrogène mélangé d'une petite quantité de fluorure ou de chlorure de silicium, ce passage donne lieu à des phénomènes très remarquables : Dès que le courant gazeux arrive au contact du silicium, il se produit un nuage épais dans le tube, et il se dépose sur ses parois une substance semblable à du noir de fumée, abondante surtout quand on emploie du chlorure de silicium. Avec un courant lent de fluorure, le nuage est léger, mais dans la portion du tube qui n'est plus assez chaude pour être lumineuse, il se forme rapidement un anneau adhérent qui se resserre bientôt au point de remplir la section du tube ; il est formé par un lacis de cristaux de silicium souvent mesurables et très éclatants, la poudre noire est du silicium amorphe. Ainsi le silicium chauffé dans un courant de son fluorure se comporte comme le ferait une matière volatile, donnant suivant, les circonstances, un dépôt amorphe ou une matière cristallisée.

Avec le chlorure de silicium on observe les mêmes faits, mais la réaction est beaucoup plus rapide, et il suffit d'une très petite quantité de chlorure pour produire cette apparente volatilisation.

Or voici ce qui s'est passé : MM. Troost et Hautefeuille ont trouvé que, dans les parties très fortement chauffées du tube, le silicium est engagé non plus sous la forme de fluorure ou de chlorure,  $\text{Si}^2\text{F}^{14}$  ou  $\text{Si}^2\text{Cl}^4$ , mais sous celle de sous-fluorure ou de sous-chlorure,  $\text{Si}^4\text{Cl}^6$ , composés que ces savants ont découverts. Ces corps jouissent de la propriété très remarquable de prendre naissance à une température plus élevée que celle de leur décomposition ; très stables au rouge blanc ainsi qu'aux températures ordinaires de l'atmosphère, ils n'ont de tension de dissociation qu'au rouge vif pour le sous-fluorure, que vers 700 degrés pour le sous-chlorure.

Si à partir du rouge vif on abaisse lentement la température, la décomposition du sous-fluorure de silicium devient bientôt complète ; si au contraire on le refroidit très brusquement, comme par l'emploi du tube chaud et froid, il subsiste, ce qui a permis de l'isoler. Or, dans le tube de porcelaine, le fluorure de silicium au contact du silicium fondu devient sous-fluorure, mais celui-ci, arrivant lentement dans des parties moins chaudes, se décompose totalement et il restitue alors, par suite de l'abaissement de température, le silicium auquel il s'était combiné, et qui se dépose en anneau sur les parois.

Le sous-chlorure  $\text{Si}^4\text{Cl}^6$  a une tension de dissociation qui, très faible à 350 degrés, croit rapidement, devient considérable vers 440, et sa décomposition est complète à 800 degrés ; ce corps n'est donc stable qu'au-dessous de 350 degrés ou au-dessus de 1000, sa décomposition par le refroidissement donne lieu, comme dans le cas du sous-fluorure, à un dépôt annulaire de silicium qui semble alors s'être volatilisé.

Le bore se comporte d'une manière tout à fait analogue; son transport et sa volatilisation apparente sont des conséquences naturelles des variations que la tension de dissociation de ses composés chlorés ou fluorés éprouve quand on change la température.

**Dissociation des acides sélénhydrique et tellurhydrique; volatilisation apparente du sélénium et du tellure.** — L'étude des acides sélénhydrique et tellurhydrique a permis à M. A. Ditte de fixer avec exactitude la température à laquelle leur tension de dissociation atteint sa valeur maximum.

**Acide sélénhydrique.** — Quand on chauffe au-dessous de 300 degrés un tube de verre rempli d'hydrogène et contenant du sélénium, on voit, au bout d'un temps qui varie avec les conditions de l'expérience, apparaître, en dehors de la partie chauffée, de belles aiguilles de sélénium cristallisé disposées en un réseau qui occupe toute une section du tube; elles se déposent en un point où la température est inférieure de très peu au point de fusion du sélénium (vers 250 degrés), et la présence de l'hydrogène est indispensable à la réaction, qui n'a pas lieu avec d'autres gaz. Nous trouverons dans la manière dont se forme, ou se décompose, l'acide sélénhydrique l'explication de ce phénomène: en effet, la vapeur de sélénium se combine directement à l'hydrogène au-dessus de 200 degrés, mais à une température déterminée quelconque, la combinaison n'est jamais complète; en enfermant dans un tube de verre de l'hydrogène avec un excès de sélénium, chauffant le tube à un certain degré, puis le refroidissant brusquement, l'analyse des gaz qu'il contient montre que la proportion d'acide sélénhydrique formé augmente d'abord, et que bientôt elle atteint une valeur maximum qu'elle ne peut dépasser. La quantité maximum d'acide sélénhydrique formé est fonction de la température; le tableau suivant montre qu'elle va en augmentant depuis le point de fusion du sélénium jusqu'à 520 degrés environ, puis qu'elle diminue quand on chauffe au delà:

T.	HSe formé.
Degrés.	
203	0,0
250	6,8
275	12,0
305	22,4
325	28,8
350	37,8
440	51,7
vers 500	60,7
520	63,9
590	47,3
640	43,1

Si après avoir chauffé deux tubes dans des conditions identiques et telles que la quantité d'acide sélénhydrique formé à leur intérieur n'augmente plus, on refroidit l'un brusquement, tandis qu'on laisse l'autre revenir très lentement à la température ordinaire, on trouve que ce dernier contient moins d'acide que le premier, et d'autant moins que le refroidissement a été plus lent; ce gaz s'est

donc partiellement décomposé par suite de l'abaissement de la température. En chauffant d'abord les tubes à 520 degrés de telle manière qu'ils renferment la quantité maximum 63,9 pour 100 d'acide, puis maintenant l'un deux très longtemps à une température fixe inférieure à 520 degrés, on trouve pour la proportion d'acide qui reste non décomposée à cette température :

T.	HSe restant non décomposé.
Degrés.	—
155	37,0
203	27,7
255	24,6
270	20,2
305	22,6
325	28,9
350	37,9
440	51,7

La comparaison de ces résultats avec ceux que donne la combinaison directe du sélénium et de l'hydrogène montre qu'à chaque température supérieure à 270 degrés correspond une quantité déterminée d'acide sélénhydrique constante et toujours la même, soit que le tube chauffé dans ces conditions contienne d'abord de l'acide tout formé, soit qu'il n'en renferme que les éléments. Au-dessous de 270 degrés la combinaison et la décomposition sont tellement lentes qu'on ne peut pas regarder comme définitivement fixées les quantités qui subsistent à ces températures.

Ainsi, l'acide sélénhydrique éprouve déjà vers 150 degrés une décomposition sensible mais très lente : la quantité dissociée atteint vers 270 une valeur maximum à partir de laquelle elle décroît peu à peu ; elle passe vers 520 degrés par un minimum, puis elle augmente de nouveau quand la température s'élève davantage ; ce phénomène est tout à fait comparable à celui qu'offre le sous-chlorure de silicium qui paraît posséder entre 700 et 1000 degrés un maximum de décomposition. La température à laquelle l'acide sélénhydrique présente sa stabilité la plus faible est voisine du point de fusion du sélénium, peut-être un peu supérieure, et, comme la quantité d'acide formé directement est maximum à une température qui n'est que de 520 degrés environ, M. A. Ditte a pu étudier les variations que sa décomposition subit au delà de cette limite, et constater qu'aux températures supérieures, ce gaz se dissocie peu à peu et d'une manière continue quand on l'échauffe davantage ; il se comporte alors comme le font les composés ordinaires, l'acide chlorhydrique et la vapeur d'eau, par exemple.

Il est aisé, ces résultats une fois acquis, de se rendre compte de la formation de l'anneau de sélénium cristallisé. Considérons en effet un tube renfermant du sélénium et de l'hydrogène, et partiellement plongé dans une enceinte à température fixe ; il se produira, dans la partie chaude, une certaine quantité de gaz sélénhydrique qui viendra se décomposer partiellement dans les régions plus froides, celles surtout où la dissociation est rapide, en y déposant du sélénium ; la grande mobilité de l'hydrogène, et les différences de température que présentent

les diverses parties du tube déterminent à son intérieur un mouvement continu des gaz, aussi l'hydrogène provenant de la décomposition de l'acide sélénhydrique revient sans cesse, dans la partie chaude, se combiner à du sélénium qu'il abandonne en se refroidissant à son tour, de sorte qu'il existe une région du tube dans laquelle du sélénium se dépose constamment. Ce corps prend l'état liquide tant que la température est supérieure à son point de fusion, l'état solide quand elle devient inférieure, et dans ce cas, il se dépose en cristaux, qui, dans un tube partiellement chauffé, constituent l'anneau observé. C'est donc ici encore un phénomène de volatilisation apparente, qu'il faut attribuer au maximum et au minimum que la tension de dissociation de l'acide sélénhydrique présente, dans les limites de température que nous avons indiquées.

*Acide tellurhydrique.* — L'acide tellurhydrique jouit de propriétés analogues; il peut, comme l'hydrogène sélénié, prendre directement naissance par l'union de l'hydrogène avec la vapeur de tellure, et se décomposer à une température plus basse que celle de sa formation. Aussi, quand on enferme dans un tube scellé de l'hydrogène et du tellure, et que l'on chauffe vers 600 degrés ou au-dessus la partie du tube qui contient le métal, de l'acide tellurhydrique se produit; il se décompose dans les parties plus froides, et le tellure provenant de cette dissociation se dépose sur les parois du tube. Au point où la température de ces dernières est inférieure à 500 degrés, il prend l'état solide, et se dépose en belles aiguilles blanches éclatantes qui finissent par constituer un anneau tout à fait semblable à celui que fournit le sélénium.

Aux corps précédents qui possèdent la remarquable propriété d'offrir un maximum de dissociation, il faut ajouter ceux qui suivent, et qui ont été étudiés par MM. Troost et Hautefeuille.

*Protochlorure de platine.* — Le platine porté à 1400 degrés environ n'est ni fusible ni volatil, qu'on opère dans le vide ou dans les gaz oxygène, hydrogène ou azote. Mais si, sur le métal ainsi chauffé, dans un tube de porcelaine, au milieu d'un gaz inerte, on fait arriver quelques bulles de chlore, on constate que celui-ci, après avoir été en contact avec le platine à la température de 1400 degrés, va déposer dans les parties du tube qui sont à une température moins élevée de très petits cristaux de ce corps.

M. Seelheim a observé, de son côté, que si l'on soumet à la chaleur d'un feu de charbon un petit ballon de porcelaine contenant du chlorure de platine, on trouve, après refroidissement, des petits cristaux de platine sublimés sur les parois du ballon; il en conclut que le platine est volatil dans ces circonstances.

Le platine se conduit donc comme s'il était volatil dans le chlore. Cette volatilisation apparente, qui rappelle celle du silicium, s'explique de la même manière: elle est le résultat de la décomposition, par abaissement de température; d'un chlorure de platine formé à une température très élevée.

Pour isoler ce chlorure et en reconnaître la nature, on a adopté une disposition qui, en déterminant son refroidissement brusque, empêche sa décomposition: le cylindre de porcelaine contenant le platine chauffé à 1400 degrés est traversé, suivant son axe, par un tube mince de verre maintenu froid par un



courant d'eau (tube chaud et froid). Le produit qui prend naissance par l'action du chlore à 1400 degrés, vient se déposer sur la partie inférieure du tube froid. On a pu ainsi le recueillir, l'analyser et reconnaître que c'est du protochlorure de platine.

**Ozone.** — On sait que l'ozone passe à l'état d'oxygène ordinaire quand on le porte à 250 degrés environ; on peut, cependant, constater qu'il s'en produit quand on maintient de l'oxygène à une température voisine de 1300 à 1400 degrés.

Pour établir ce fait important, MM. Troost et Hautefeuille ont disposé l'expérience de la manière suivante : un tube de porcelaine contenant l'oxygène à haute température, est traversé suivant son axe par un tube d'argent maintenu froid au moyen d'un courant d'eau; la surface de ce dernier se recouvre d'un enduit de bioxyde d'argent, insoluble dans l'acide acétique, soluble avec dégagement de gaz dans l'ammoniaque : c'est exactement ce que l'on eût obtenu, à la température ordinaire, avec de l'oxygène ozonisé par les méthodes connues. De plus, si par un tube de petit diamètre, logé dans le tube froid, on extrait l'oxygène ozonisé par l'action de la chaleur et brusquement refroidi, on peut produire la décoloration de l'indigo et les réactions caractéristiques de l'ozone.

Il est probable d'après ces expériences, que l'oxygène est partiellement à l'état d'ozone, lorsqu'il se trouve à la température des foyers métallurgiques.

**Protoxyde d'argent.** — Proust avait observé qu'au chalumeau ordinaire l'argent donne un enduit contenant un peu d'oxyde. MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray avaient constaté que ce corps, qui se décompose vers 200 degrés, se forme à de très hautes températures, car, en refroidissant brusquement sur de la porcelaine froide la vapeur émise par de l'argent en ébullition au contact de l'air, ils ont obtenu de l'argent métallique mêlé d'un peu de protoxyde.

MM. Troost et Hautefeuille ont établi que cet oxyde se produit réellement à haute température et qu'il ne provient pas d'une réaction entre le métal froid et l'oxygène encore très chaud, et, par suite, ozonisé. Pour cela, ils ont volatilisé de l'argent dans un tube de porcelaine chauffé à 1400 degrés, et traversé, suivant son axe, par un tube refroidi à l'aide d'un courant d'eau, et ils ont recueilli sur ce dernier de l'argent métallique mélangé d'une forte proportion de protoxyde. Des expériences préliminaires ayant montré que l'argent froid ne donne, au contact de l'oxygène très chaud, que du bioxyde sans trace de protoxyde, la présence de ce dernier, dans le dépôt formé sur le tube froid pendant la vaporisation de l'argent, prouve que, quoique décomposable à basse température, il peut se produire à une température très élevée.

Il résulte donc de l'ensemble de toutes ces expériences, que, parmi les corps décomposables à basse température, il en est un certain nombre qui sont susceptibles de se produire, et, par suite, de présenter de la stabilité, dans des conditions de chaleur très supérieures aussi bien qu'inférieures à la température qui détermine leur complète décomposition.

§ 27. — ANALOGIES QUE PRÉSENTENT LES PHÉNOMÈNES DE DISSOCIATION,  
DE VAPORISATION ET DE TRANSFORMATION.

L'ensemble des résultats qui précèdent fait bien ressortir ces analogies que M. H. Sainte-Claire Deville a découvertes et signalées. La tension de dissociation d'un composé direct, est, comme la tension maximum d'une vapeur, constante pour une température déterminée, et toutes deux croissent en général avec la température, d'autant plus vite que celle-ci s'élève davantage; nous observons cependant, dans certains composés, la présence d'un maximum et d'un minimum de dissociation, qui, jusqu'ici, n'a été constaté dans les variations de la tension maximum d'aucune vapeur. Si la température s'abaisse, d'un côté, une partie de la vapeur se condense, de l'autre, une portion de l'élément dégagé est réabsorbée, et cela, de telle façon que la tension maximum, d'une part, que la tension de dissociation de l'autre, reviennent à la valeur constante qui, pour chacune d'elles, correspond à la nouvelle température.

De même qu'à une température donnée on peut vaporiser totalement un liquide en enlevant la vapeur à mesure qu'elle se forme, et l'empêchant de saturer l'espace qui lui est offert, de même aussi, on peut détruire totalement un composé, même à une température pour laquelle sa tension de dissociation est très faible, en enlevant l'élément qui se dégage à mesure de sa production, et l'empêchant par suite d'atteindre une pression égale à la tension de dissociation dans les conditions de l'expérience; inversement, de même qu'une augmentation suffisante de pression permet de condenser toute la vapeur formée, à la température même à laquelle elle a pris naissance, de la même manière on pourra reformer aussi le composé, en exerçant sur l'élément qui s'en dégage une pression convenablement choisie; à proprement parler, il n'y a donc pas plus de température de décomposition totale d'un composé direct, qu'il n'y a de point d'ébullition d'un liquide. L'une et l'autre dépendent absolument de la pression à laquelle sont soumis, la vapeur que le liquide peut émettre, le gaz que le composé est susceptible de dégager.

Nous avons déjà signalé des analogies de même ordre entre les transformations isomériques et la formation des vapeurs; ainsi le cyanogène et l'acide cyanique peuvent être assimilés aux vapeurs de deux substances solides ayant, comme l'arsenic, la propriété de passer directement de l'état solide à l'état gazeux, dans les circonstances ordinaires de pression; cela ne change rien à la comparaison ci-dessus énoncée, car on sait que la tension maximum s'établit avec la glace par exemple, tout aussi bien qu'avec l'eau à zéro.

Il est à remarquer toutefois que, tandis que la condensation d'une vapeur dans une enceinte à température variable, s'effectue au point le plus froid, suivant le principe de Watt, c'est au point le plus chaud que s'effectuent, avec le plus de facilité, les transformations allotropiques. Quant au phénomène de dissociation, l'existence d'un maximum de tension prouve que l'énergie de la réaction peut être la plus grande en un point de l'enceinte, qui n'est ni le plus chaud ni le plus froid.

Enfin la production d'une vapeur, la décomposition d'un composé direct, la transformation isomérique d'un corps en un produit plus volatil, nécessitent

toujours l'absorption d'une certaine quantité de chaleur destinée à augmenter la force vive intérieure; chaleur que le changement inverse, restitue en totalité.

### § 28. — DE QUELQUES CONSÉQUENCES DES PHÉNOMÈNES DE DISSOCIATION

**Distinction entre une dissolution gazeuse et une combinaison définie. —**

*Expériences de M. Isambert.* — Charbon. — Nous avons déjà remarqué que, de même que la fixité du point d'ébullition d'un liquide sous une pression donnée, caractérise en général un composé défini, de même la constance de la tension de dissociation d'un corps à une température fixe indique d'une manière certaine l'existence d'un composé déterminé direct, et cela avec d'autant plus de certitude que la quantité de gaz contenue dans le corps qui se dissocie, aura changé d'une manière plus considérable. En s'appuyant sur ces considérations, M. Isambert a pu constater que le charbon, quoique susceptible d'absorber de grandes quantités d'ammoniaque, ne contracte pas de combinaison avec elle; pour le démontrer, il prend un morceau de charbon de bois bien calciné, le chauffe au rouge dans le vide pour lui enlever tous les gaz qu'il peut retenir, et le sature, après refroidissement de gaz ammoniac qui s'y condense avec dégagement de chaleur. Ce charbon introduit dans le vide y dégage alors une certaine tension d'ammoniaque, mais celle-ci devient, à une température donnée, de plus en plus faible à mesure qu'on a éliminé plus de gaz. On trouve, par exemple, après plusieurs opérations successives, en chassant chaque fois tout le gaz qui se trouve dans l'appareil :

A 20 degrés.	A 40 degrés.	A 100 degrés.
Millim.	Millim.	Millim.
	226	358
	205	272
	188	214
	174	191
	164	141
	154	118
	144	104
	138	89
	131	71
	123	61
	116	»
	110	»
	104	»
	98	»
	94	»
»	91	»
»	88	»

Ces nombres montrent que, tout en augmentant avec la température, les tensions varient d'une manière continue quand celle-ci reste la même; on n'observe pas une tension de dissociation, constante à température fixe, et qui caractérise un composé qui se détruit; on a donc ici une dissolution du gaz dans le solide, et non une combinaison; l'existence de la dissociation permet d'établir une différence caractéristique entre les deux phénomènes.

**Dissolution d'ammoniaque.** — Il en est de même avec la dissolution d'ammoniaque qui, en opérant de la même façon, a donné les résultats suivants :

Entre 24°,5 et 25°,5.	A 100 degré.
Millim.	Millim.
636	1764
524	1478
510	1248
500	1009
490	
481	
474	A 48 degrés.
466	—
460	Millim.
438	514
423	502
405	485
398	472
383	465
373	453
360	»

On le voit, les tensions à la même température varient d'une manière continue avec la quantité d'ammoniaque que la dissolution renferme, ce qui exclut toute idée de combinaison.

*Expériences de MM. Troost et Hautesfeuille.* — Hydrure de palladium. — La fixité de la tension de dissociation d'un composé direct, à température constante, a permis à MM. Troost et Hautesfeuille d'élucider ce qui se passe lors de l'absorption de l'hydrogène par le palladium, et d'expliquer les résultats très divers que trouvait Graham dans des circonstances peu différentes.

On commence par saturer du palladium d'hydrogène, soit en le plaçant au pôle négatif d'une pile qui décompose de l'eau acidulée, soit par un séjour prolongé dans une atmosphère d'hydrogène. Le métal ainsi préparé est étudié comme le carbonate de chaux, par exemple, dans les expériences de M. Debray, c'est-à-dire qu'on peut le porter à des températures diverses, tout en mesurant la tension du gaz qui s'en dégage, et expulser ou non celui-ci à volonté. On s'aperçoit ainsi que, fondu ou forgé, chargé d'hydrogène d'une façon ou de l'autre, le métal se comporte toujours de la même manière; si l'on opère, par exemple, à 100 degrés, on constate que, tant que le volume de l'hydrogène fixé est supérieur à 600 fois celui du métal, la pression décroît très rapidement à chaque expulsion de l'hydrogène, ce qui est le caractère d'une dissolution, mais lorsque le palladium ne contient plus que 600 fois environ son volume d'hydrogène, c'est-à-dire un demi-équivalent, la pression du gaz dégagé devient constante, ce qui caractérise une combinaison définie; on trouve vers 100 degrés :

Palladium fondu.		Palladium en moussé.	
Vol. de H fixe.	Tension de H.	Vol. de H fixé.	Tension de H.
809	1428	775	715
743	909	743	493
700	598	718	361
672	454	684	247
642	353		
509	238	608	227
556	225	590	225
420	230	300	224

Le palladium au contact de l'hydrogène forme donc une combinaison,  $\text{Pd}^2\text{H}$ , qui, une fois formée, peut dissoudre de l'hydrogène, et en quantité variable avec son état physique, ce qui explique les différents résultats que Graham obtenait avec le métal en éponge ou en fil. L'étude de la dissociation du composé  $\text{Pd}^2\text{H}$  montre de plus qu'il n'émet pas sensiblement de gaz hydrogène à la température ordinaire; la tension s'élève d'abord faiblement, puis plus vite quand on le chauffe, elle atteint la pression de l'atmosphère entre 130 et 140 degrés, ce qui démontre qu'à cette température le composé  $\text{Pd}^2\text{H}$  ne peut pas être préparé avec de l'hydrogène sous la pression atmosphérique; les tensions de dissociation sont en effet :

T. — Degrés.	P. — Millim.
20	10
30	16
50	36
70	65
90	160
110	232
130	467
150	1104
170	1840

MM. Troost et Hautefeuille ont constaté par le même moyen que le potassium et le sodium sont susceptibles de se combiner aussi à l'hydrogène.

Hydruure de sodium. — La combinaison avec le sodium ne commence que vers 300 degrés; l'absorption est rapide vers 350, mais elle cesse à 421 si la pression de l'hydrogène n'est pas supérieure à celle de l'atmosphère. On obtient alors un alliage blanc d'argent plus fusible que le sodium, et doué de plus d'éclat que lui; il devient, un peu avant sa fusion, cristallin, très cassant, et facile à pulvériser. Ce composé, comme celui de palladium, dissout une certaine quantité d'hydrogène; ainsi, à 500 degrés, sous la pression de 760 millimètres, il en prend 3 à 4 fois son volume.

Débarassé des gaz dissous, au moyen d'une machine pneumatique, l'alliage correspond à la formule  $\text{Na}^2\text{H}$ . Il est inaltérable à la température ordinaire et même jusque vers 300 degrés, puis il émet de l'hydrogène sous pression fixe à température constante, ce qui n'appartient qu'à un composé défini. Les tensions de dissociation, aux différentes températures, sont :

T. — Degrés.	P. — Millim.
330	28
340	40
350	57
360	75
370	100
380	150
390	284
400	447
410	598
420	752
430	910

Hydruure de potassium. — L'absorption de l'hydrogène par le potassium commence vers 200 degrés, elle est alors d'une lenteur extrême, mais elle devient très rapide entre 350 et 400. On obtient ainsi un alliage très cassant à la température ordinaire, doué de l'éclat et de la structure cristalline d'un amalgame d'argent; il s'enflamme à l'air, mais on peut le fondre dans l'hydrogène ou dans le vide sans qu'il éprouve d'altération. Sa dissociation commence vers 200 degrés, et il se décompose en donnant à chaque température une tension parfaitement constante, un peu plus grande que celle du composé  $\text{Na}^2\text{H}$ , placé dans les mêmes circonstances; on trouve, en effet :

T. — Degrés.	P. — Millim.
330	45
340	58
350	72
360	98
370	122
380	200
390	363
400	548
410	736
420	916
430	1100

Le composé  $\text{K}^2\text{H}$ , comme les deux qui précèdent, dissout de l'hydrogène en quantité qui varie avec la température et la pression. Ainsi, à 300 degrés, sous la pression de 760 millimètres, il en retient 40 fois son volume. Ce gaz trahit sa présence par des tensions supérieures à celles du tableau précédent, et qui varient avec l'état de saturation de l'alliage; à température constante, ces tensions diminuent à mesure qu'on expulse du gaz, et la pression ne devient invariable que lorsque tout l'hydrogène simplement dissous ayant été enlevé, on se trouve en présence du composé défini qui se dissocie.

Ces résultats montrent avec quelle facilité et avec quelle certitude, l'existence d'une tension de dissociation conduit à distinguer si l'on est ou non en présence d'un composé véritable; elle permet, en outre, d'analyser des phénomènes complexes, tels que ceux que présentent le palladium, le potassium et le sodium, qui donnent une combinaison susceptible de dissoudre le gaz hydrogène, une fois formée. C'est en s'appuyant sur ces principes, que MM. Troost et Hautefeuille ont constaté que le lithium et le thallium donnent de simples dissolutions et ne se combinent pas à l'hydrogène; le premier de ces métaux en dissout à 500 degrés, dix-sept fois environ son volume sous la pression de 760 millimètres, le second n'en absorbe que trois fois le sien.

**Explication de certaines réactions chimiques.** — Nous avons vu que les phénomènes de dissociation permettent de se rendre compte de la décomposition apparente de la vapeur d'eau par l'argent. On y rattache de même la théorie de bien d'autres réactions qui, très obscures avant les découvertes de M. H. Sainte-Claire Deville, deviennent au contraire d'une clarté et d'une simplicité extrêmes, quand on fait concourir à leur explication les principes qu'il a établis.

*Préparation du potassium par la méthode de Gay-Lussac et Thenard.* —

Cette méthode consiste, comme on le sait, à chauffer très fortement la partie moyenne d'un canon de fusil incliné et contenant de la tournure de fer décapée, puis à y faire passer un courant de vapeur de potasse monohydratée. Celle-ci se condense en majeure partie, du côté de la sortie des gaz, dans la portion du tube voisine des parois du fourneau, et il se dégage un mélange de potassium et d'hydrogène. Au point où se fait le dépôt de potasse, le fer est fortement attaqué, et il se forme un mélange compact de cette base et de protoxyde de fer, tandis que le métal reste inaltéré dans les parties les plus chaudes de l'appareil. Il faut remarquer qu'on n'obtient pas de potassium, si la partie moyenne du tube n'est pas portée à une température très élevée, et que de plus l'opération ne réussit que conduite avec une vitesse excessive, quand la volatilisation de la potasse est très rapide, ainsi que son passage dans le tube violemment chauffé. Or, voici ce qui se passe : la potasse hydratée,  $\text{KO}, \text{HO}$ , traversant la partie la plus chaude du tube n'agit pas sur le fer, mais elle se décompose en potassium, hydrogène et oxygène, décomposition indispensable, car si l'on abaisse la température on n'obtient plus de potassium. En arrivant dans une partie moins chaude, les gaz sont sur le point de se combiner, mais alors l'oxygène libre est absorbé par le fer, et l'oxyde formé, d'abord réduit par le potassium en vapeur, se recouvre presque immédiatement d'une couche de potasse fondue, provenant de la réaction elle-même, et qui protège l'oxyde de fer contre l'action ultérieure du potassium. Si donc le passage des gaz est assez rapide pour que la réaction inverse ne puisse pas se compléter, du potassium sera entraîné au dehors par le courant gazeux; il n'en subsistera pas trace, au contraire, si l'opération marche avec lenteur.

*Décomposition des sulfures par l'acide carbonique, et action inverse.* —

Si l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers une solution de carbonate de potasse, ce gaz s'y dissout d'abord, puis il forme au-dessus de la surface du liquide une atmosphère plus ou moins pure. Si donc il y a dans la liqueur de l'acide carbonique dissous, il pourra se diffuser dans cette atmosphère, et comme celle-ci est constamment renouvelée par le passage du courant de gaz, l'acide carbonique ne pourra atteindre une tension à laquelle la décomposition cesserait; il s'en dégagera donc continuellement de nouvelles quantités jusqu'à ce qu'il ait entièrement disparu de la liqueur pour y être remplacé par l'acide sulfhydrique. M. Debray a d'ailleurs établi que l'existence d'une tension de dissociation du bicarbonate de potasse dissous dans l'eau n'est pas une hypothèse. Si l'on place en effet dans le vide une solution saturée de ce sel, contenant un excès de cristaux, on voit se produire dans le liquide une véritable ébullition causée par le dégagement de bulles d'acide carbonique, à la surface de ces derniers. Au contraire, le bicarbonate de potasse sec ne se décompose en aucune façon à la température ordinaire.

L'acide carbonique traversant une solution de sulfure de potassium le décomposera également à la longue, et de la même façon. L'acide sulfhydrique dissous pourra se diffuser dans l'atmosphère d'acide carbonique placée au-dessus de la liqueur, et la rapidité avec laquelle aura lieu la décomposition, sera d'autant plus

considérable, que la tension de l'acide sulfhydrique sera plus grande dans cette atmosphère.

La transformation des bicarbonates en carbonates neutres, observée par M. Gernez, quand on fait passer dans leur solution un gaz inerte, est encore une conséquence de la dissociation. En effet, si à la température ordinaire les bicarbonates ont une tension de dissociation, si petite qu'elle soit, l'acide carbonique devra se dégager sans cesse dans l'atmosphère exempte de ce gaz qui se renouvelle continuellement au-dessus du liquide, et comme aux températures ordinaires, la tension de dissociation des carbonates est nulle, une fois qu'il ne restera plus qu'eux dans la liqueur, le dégagement d'acide carbonique cessera, et la décomposition ne pourra pas aller plus loin.

**Phénomènes de cristallisation produits sous l'influence des agents dits minéralisateurs.** — *Expériences de M. H. Sainte-Claire Deville.* — M. H. Sainte-Claire Deville a montré que si l'on fait passer sur de l'oxyde de zinc porté à très haute température un courant lent d'hydrogène pur et sec, cet oxyde, quoique absolument fixe, éprouve une volatilisation apparente; il est transporté tout entier à une petite distance du point où il est fortement chauffé, et cela en cristallisant. Les sulfures de zinc et de cadmium amorphes se transforment également, dans les mêmes circonstances, en sulfures cristallisés.

M. Deville a indiqué aussi une méthode générale qui permet de reproduire, à l'état cristallisé, une grande quantité d'oxydes, et de reconstituer ainsi d'une manière artificielle un bon nombre de minéraux. Ce procédé consiste à placer dans un tube de porcelaine leurs éléments amorphes et à les chauffer longtemps au contact d'une atmosphère de gaz inerte, renfermant une très faible quantité d'acide chlorhydrique. Celui-ci se retrouve d'ailleurs sans modification et tout entier, après la transformation en cristaux des substances introduites dans le tube.

Considérons, par exemple, de l'oxyde de fer amorphe enfermé, dans un tube clos, chauffé au rouge vif, et contenant une atmosphère inerte chargée d'acide chlorhydrique. A basse température, l'acide et l'oxyde n'exercent aucune action l'un sur l'autre, mais si l'on chauffe jusqu'au point où commence la dissociation de l'acide chlorhydrique, l'hydrogène mis en liberté réduit une partie de l'oxyde, et donne du fer métallique auquel le chlore se combine; il se forme un mélange gazeux d'eau et de chlorure de fer, et l'on constate que plus la température s'élève, plus la formation de ces deux composés devient facile et prompte. Si elle s'abaisse, le mélange de chlorure de fer et de vapeur d'eau donne lieu à une réaction inverse, de laquelle résultent de l'oxyde de fer cristallisé et de l'acide chlorhydrique.

Si donc on introduit une masse considérable d'un oxyde amorphe, tel que le sesquioxyde de fer, et une trace d'acide chlorhydrique gazeux dans le tube, comme celui-ci ne possède pas en tous ses points la même température, si petite du reste que l'on suppose les différences, il arrive que, dans un espace très petit qui possède la température maximum de l'appareil, il s'établit, pendant un temps très court, un équilibre entre les tensions de dissociation de l'acide chlorhydrique, de l'eau et de l'oxyde, équilibre duquel résultera la formation d'un mélange d'eau



et de chlorure en vapeur; mais ce mélange sera bientôt transporté en des points voisins où la température est plus faible, et alors il se formera de l'acide chlorhydrique et un dépôt d'oxyde cristallisé. Pendant ce temps, dans les parties les plus chaudes la formation du chlorure et de l'eau sera prédominante, et la matière qui se trouve en ces points donnera quelques instants après, par un refroidissement relatif, un nouveau dépôt d'oxyde cristallisé; celui-ci subira donc une volatilisation apparente, et la totalité de la matière amorphe finira par être transportée et *minéralisée*, c'est-à-dire transformée en cristaux analogues aux cristaux naturels.

Le mouvement de la masse gazeuse, qui est la conséquence de l'inégalité de température aux différents points du tube, détermine le premier dépôt de cristaux, et comme la transformation du chlorure en oxyde provoque de continuel changements de densité dans l'atmosphère où se fait la réaction, il en résulte qu'une très petite quantité d'acide chlorhydrique agit avec une vitesse très grande, et produit le transport et la cristallisation d'une masse considérable de substance amorphe.

Il est facile de se rendre compte du double fait que l'oxyde amorphe se transforme entièrement en cristaux, et que ceux-ci tendent sans cesse à s'accroître, si la température n'est pas absolument invariable. D'abord, l'oxyde amorphe est toujours attaqué le premier par l'acide chlorhydrique, car la cristallisation s'effectue ordinairement avec accroissement de densité et perte d'une certaine quantité de chaleur. Or, l'oxyde amorphe attaqué par l'acide chlorhydrique devant donner lieu à un phénomène calorifique plus intense que la réaction de ce même acide sur l'oxyde cristallisé, c'est lui qui sera dissous le premier, en vertu du principe du travail maximum; il le sera exclusivement si la chaleur est convenablement ménagée.

Considérons en second lieu deux cristaux, des octaèdres réguliers par exemple, de poids  $P$  et  $P'$ , et dont les longueurs d'arêtes sont  $r$  et  $r'$ ; soit en outre  $P > P'$ . Admettons que dans un temps très court, les cristaux peuvent perdre des poids  $p$  et  $p'$  par l'action de l'acide chlorhydrique, les proportions relatives de matière abandonnée par chacun d'eux seront  $\frac{p}{P}$  et  $\frac{p'}{P'}$ ; or,  $\frac{P}{P'} = \frac{r^3}{r'^3}$ . D'autre part,  $p$  et  $p'$  varieront comme les surfaces des octaèdres, une face perdant d'autant plus dans l'unité de temps, qu'elle contient plus d'unités de surface;  $p$  et  $p'$  seront donc entre eux comme les surfaces des cristaux, ou comme les carrés d'une de leurs dimensions; on aura donc  $\frac{p}{p'} = \frac{r^2}{r'^2}$ , et l'on pourra remplacer les rapports  $\frac{p}{P}$  et  $\frac{p'}{P'}$  par  $\frac{r^2}{r^3}$  et  $\frac{r'^2}{r'^3}$ , c'est-à-dire par  $\frac{1}{r}$  et  $\frac{1}{r'}$ . Donc, les quantités de matière enlevées par l'acide chlorhydrique varieront comme  $\frac{1}{r}$  et  $\frac{1}{r'}$ , c'est-à-dire que les cristaux diminueront d'autant plus vite que  $\frac{1}{r}$  sera plus grand, ou  $r$  plus petit. Les petits cristaux disparaîtront donc plus rapidement que les gros, et une fois disparus ils ne se reformeront pas, car lorsqu'une cristallisation s'effectue d'une manière suffisamment lente, par suite de changements de température, c'est tou-

jours sur les cristaux déjà formés et non sur les parois des vases, que se forme le nouveau dépôt; le cristal formé s'accroît dans ces circonstances, comme il le fait au sein d'une liqueur sursaturée. Ainsi tout l'oxyde amorphe cristallisera, et les cristaux croîtront en grossissant de plus en plus, tant qu'on prolongera l'expérience. M. H. Sainte-Claire Deville a fait cristalliser ainsi les oxydes de fer, de manganèse, de zinc, les acides stannique, niobique, etc.; il a pu reproduire un grand nombre de minéraux, tels que le fer oligiste, la martite, la cassitérite, la niobite, le rutile, etc.

*Des agents minéralisateurs.* — L'acide chlorhydrique n'est pas le seul corps qui possède la propriété minéralisatrice, et M. Hautefeuille l'a trouvée aussi dans l'acide fluorhydrique. D'une manière générale, les expériences de cette nature réussiront, quand les substances mises en présence seront capables de donner, dans certaines conditions de température, des combinaisons qu'un échauffement ou un refroidissement détruira. Il faut en outre que dans l'atmosphère qui enveloppe les mélanges à minéraliser, il puisse se former deux réactions contraires, telles que : attaque d'un oxyde par un acide, d'où résulte de l'eau et un sel volatil, puis décomposition de ce sel par l'eau, avec régénération de l'oxyde cristallisé et de l'acide primitif; les deux effets inverses se produisent dans un sens ou dans l'autre, suivant que la température s'élève ou s'abaisse. Un agent minéralisateur ne peut donc agir que si, à une température déterminée, il est capable de se combiner directement avec les éléments de la substance à minéraliser, et si les produits de cette combinaison peuvent, à une autre température, être à leur tour décomposés par l'eau. Ainsi l'acide chlorhydrique ne peut pas faire cristalliser la silice, pas plus que le chlorure de silicium ne donne de cristaux au contact de l'eau, même à température élevée; c'est pourquoi aucun silicate ne peut être minéralisé par l'acide chlorhydrique. L'alumine se comportera de la même manière avec cet acide, mais comme elle est attaquée par l'acide fluorhydrique en donnant du fluorure d'aluminium que l'eau décompose, celui-ci pourra la minéraliser; M. Hautefeuille a vérifié par l'expérience les conclusions auxquelles la théorie conduisait.

Quant à la silice, elle ne peut pas plus être minéralisée par l'acide fluorhydrique que par l'acide chlorhydrique; comme déjà à 150 degrés le fluorure de silicium n'est plus décomposé par l'eau, ce n'est qu'au-dessous de cette température que la minéralisation pourrait se faire, mais on n'obtient dans ces conditions que de la silice gélatineuse.

*De la mesure des températures.* — M. Lamy a construit des thermomètres d'une nature particulière, fondés sur l'emploi des tensions de dissociation. Pour les températures ordinaires, il se sert d'un petit réservoir métallique fermé à l'une de ses extrémités et relié par l'autre à un tube de plomb, de diamètre étroit, dont la longueur peut être considérable, et qui communique avec l'une des branches d'un manomètre à air libre. On place du chlorure de calcium anhydre dans le réservoir, puis on fait le vide dans l'appareil que l'on met alors en communication avec une source de gaz ammoniac. Celui-ci, absorbé par le chlorure de calcium, le convertit en  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3$ , et quand l'absorption a cessé,

que le tube de plomb est rempli d'ammoniaque ainsi que le manomètre, on arrête l'opération ; on fait le vide pour enlever le gaz en excès, et l'on verse du mercure dans le manomètre en même temps que l'on plonge le réservoir à chlorure de calcium dans de la glace. Cela fait, pour mesurer la température d'une enceinte, on y introduit le réservoir, le chlorure ammoniacal se décompose, et donne une tension d'autant plus grande que la température est plus élevée, et qui est indiquée par le manomètre. On mesure cette tension, et les tables construites par M. Isambert permettent d'en déduire immédiatement la température correspondante.

Pour les températures élevées, M. Lamy a employé le carbonate de chaux. Le réservoir de son appareil est alors un tube de porcelaine, verni à l'intérieur et à l'extérieur, fermé par un bout, et mis en communication de l'autre avec un manomètre quelconque, par l'intermédiaire d'un tube de plomb ou de cuivre de faible diamètre. On a placé dans la portion du tube de porcelaine qui doit être chauffée, une certaine quantité de spath d'Islande ou de marbre blanc en poudre, et en le portant au rouge vif, on remplit tout l'appareil d'acide carbonique pur et sec ; lors du refroidissement, cet acide est réabsorbé tout entier par la chaux qui s'est formée, et le manomètre accuse le vide. A une température quelconque supérieure à 800 degrés, le carbonate de chaux dégage de l'acide carbonique sous tension constante, et la mesure de cette pression suffira pour faire connaître la température, quand on aura, une fois pour toutes, gradué l'appareil, c'est-à-dire déterminé le degré du thermomètre qui correspond à une pression donnée d'acide carbonique. Comme la tension de dissociation devient de plus en plus grande en même temps que la température s'élève, il en résulte que la sensibilité de l'appareil va en augmentant à mesure qu'on le chauffe davantage.

Quand il s'agit de mesurer des températures très élevées, il peut y avoir avantage à remplacer le carbonate de chaux par celui de strontiane, dont la décomposition ne commence que sous l'action d'une chaleur beaucoup plus intense.

**De la température de combustion.** — On appelle de ce nom la température que prendrait un composé au moment de sa formation, si toute la chaleur dégagée par la combinaison de ses éléments était employée à en échauffer le produit.

Ainsi, par exemple, 14 grammes d'oxyde de carbone et 8 d'oxygène, se combinant pour faire 22 grammes d'acide carbonique, dégagent  $2400 \times 14$  calories ; d'autre part, en admettant, avec M. Clausius, que la chaleur spécifique des gaz est la même à toute température, 22 grammes d'acide carbonique absorbent dans tous les cas pour s'échauffer de 1 degré,  $22 \times 0,2164$  calories ; donc, si toute la chaleur dégagée pendant la formation de cet acide était employée à l'échauffer, sa température serait :

$$T = \frac{14 \times 2400}{22 \times 0,2164} = 7070^\circ \text{ environ.}$$

Si la combustion de l'oxyde de carbone se fait dans l'air, une partie de la

chaleur dégagée est employée à chauffer l'azote; or, à 8 grammes d'oxygène en correspondent 26,7 d'azote, et comme la chaleur spécifique de ce gaz est 0,224, on aura dans ce cas pour la température de combustion :

$$T = \frac{14 \times 2400}{22 \times 0,2164 + 26,7 \times 0,224} = 3000^\circ \text{ environ.}$$

En brûlant dans l'oxygène, 1 gramme d'hydrogène dégage 34 500 calories, et donne 9 grammes d'eau. D'autre part, si l'on prend 9 grammes d'eau à zéro, il faudra leur donner d'abord pour les amener à 100 degrés,  $9 \times 100$  calories; puis  $9 \times 537$  calories par les transformer en vapeur d'eau à 100 degrés; et enfin  $9 \times 0,475$  calories, pour chaque degré dont on chauffe la vapeur formée. Si donc T est la température de combustion comptée à partir de zéro, on aura :

$$34500 = 9 \times 100 + 9 \times 537 + 9 \times 0,475(T - 100),$$

d'où :

$$T = 6800^\circ \text{ environ.}$$

*Température vraie de combustion.* — Ces résultats ne sont pas acceptables, car ils supposent que la vapeur d'eau n'est pas décomposée à 6800 degrés, ni l'acide carbonique à 3000; il faut donc admettre que la combustion des gaz, effectuée dans une enceinte imperméable à la chaleur, est incomplète, et qu'il se produit, par suite, une température inférieure à celle que donne le calcul dirigé comme précédemment. Cette nouvelle température, très différente de T, dépendra tout d'abord de celle des gaz avant la combinaison; on sait en effet que l'introduction de l'air chaud dans les hauts fourneaux, par exemple, élève notablement la température à leur intérieur. Elle dépendra aussi de leur pression; ainsi M. Frankland a constaté que l'oxygène et l'hydrogène donnent une flamme plus brillante quand ils sont comprimés, que lorsqu'ils brûlent sous la pression de l'atmosphère, et comme l'éclat de la flamme est d'autant plus grand qu'elle est plus chaude, on voit que la pression est une cause d'élévation de la température. Enfin, la nouvelle température de combustion est reliée à la quantité des gaz non combinés, par cette condition très simple que la pression de ces gaz dans le mélange doit être précisément égale à la tension de dissociation du corps qui se forme, à la température qui se développe.

*Mesure de la température de combustion.* — Expériences de MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray. — MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray ont essayé de déterminer la vraie température de combustion de l'eau, en se servant de platine fondu porté par le chalumeau à gaz tonnant à la plus haute température possible, et le coulant dans de l'eau froide; on déterminait alors la chaleur cédée à l'eau, quantité qui dépend des chaleurs spécifiques du platine à l'état solide et à l'état liquide, de sa chaleur latente de fusion, et de sa température initiale. Si l'on admet, comme approximation, que la chaleur spécifique du platine liquide est la même que celle du métal solide, et si l'on

calcule la chaleur latente de fusion au moyen de la formule de Person, on trouve que la température du platine au moment où on le coule, et par conséquent celle des gaz sortant du chalumeau à oxygène et hydrogène qui a servi à le fondre, est inférieure à 2500 degrés. Ces expériences sont accompagnées d'explosions terribles qui les rendent excessivement dangereuses.

Expériences de M. Bunsen. — M. Bunsen a repris la question d'une manière très différente, en étudiant la combustion de mélanges gazeux dans un eudiomètre particulier, qui lui permet de mesurer la température de la flamme en déterminant la pression des gaz au moment de la combustion. Le mélange est d'abord introduit dans une éprouvette placée sur le mercure, jusqu'à un trait marqué sur le verre, puis on ferme celle-ci avec un plan de glace rodé sur son bord, de même diamètre qu'elle et collé sur une plaque de fer, tandis qu'une tige de même métal, qui sert à faire passer l'étincelle, traverse les deux plaques. Sur la plaque extérieure s'appuie une autre tige de fer, jointe à un levier chargé d'un poids mobile, et qui par sa position exercera sur l'obturateur la pression nécessaire. Une sorte d'entonnoir qui s'appuie et se serre sur une lame de caoutchouc permet, une fois que le gaz est introduit, d'assurer la fermeture de l'obturateur à l'aide d'un peu d'eau qui le recouvre. Quand le poids qui pèse sur le levier est trop grand, la détonation se fait sans bruit et sans agiter l'eau de l'entonnoir ; s'il est trop faible, la détonation est bruyante et l'eau violemment projetée ; or, comme la différence entre les poids nécessaires pour produire l'une ou l'autre des deux formes de détonations est très faible (par exemple, 9 atmosphères 56 avec combustion tranquille, 9 atmosphères 46 avec vive détonation), on peut mesurer exactement le poids qui tient l'obturateur en repos, et par conséquent évaluer en atmosphères la pression du mélange gazeux au moment où la combinaison se produit. Cette pression, jointe à la connaissance de la chaleur de formation de l'eau, permet de calculer la vraie température de combustion, et la proportion des gaz combinés.

Soit  $V$  le volume de l'eudiomètre dans lequel nous supposons qu'on a introduit de l'hydrogène et de l'oxygène, dans le rapport de 2 volumes du premier contre 1 du second, cela à zéro et sous la pression  $H$ . Soient  $T$ , la température de combustion,  $P$  la pression observée, évaluée en colonne de mercure, et  $x$ , la fraction du volume total qui entre en combinaison.

Si, après la combustion, le volume du gaz n'avait pas changé, le volume  $V$  tendrait à devenir  $V(1 + \alpha T)$ , et la pression  $P$  serait  $H(1 + \alpha T)$  ; mais comme dans l'exemple qui nous occupe il y a condensation de  $\frac{1}{3}$ , le volume restant sera en réalité dans les conditions  $H$  et  $T$  :

$$V(1 - \frac{1}{3}x)(1 + \alpha T),$$

par conséquent, la pression dans le volume  $V$  de l'eudiomètre est :

$$(1) \quad P = H(1 + \alpha T) \frac{1 - \frac{1}{3}x}{1 + \alpha T}$$

En écrivant que la chaleur due à la combustion de la quantité  $x$  du mélange a servi à échauffer à  $T^\circ$  la vapeur d'eau produite, et les gaz restés non combinés, on a une seconde relation entre  $T$  et  $x$ ; le phénomène étant très rapide, on peut négliger la chaleur absorbée en un temps très court, par les parois, non conductrices, de l'eudiomètre.

Prenons pour unité le poids du volume  $V$ ;  $x$  représentera alors le poids de vapeur d'eau formée,  $1 - x$ , celui du mélange restant, qui contiendra

d'hydrogène et  $\frac{8(1-x)}{9}$  d'oxygène; la quantité totale de chaleur dégagée par la combinaison de  $x$ , sera  $3833 \times x$ , calories, 3833 représentant le nombre de calories dégagées par la formation de 1 gramme d'eau. Comme cette quantité de chaleur est mesurée en condensant l'eau formée, il faut écrire qu'elle a été employée : 1° à vaporiser ce liquide, ce qui demande  $x \times 637$  calories; 2° à échauffer de  $100$  à  $T$  degré la vapeur produite, ce qui exige  $c(T - 100)$  calories,  $c$  étant la chaleur spécifique de la vapeur d'eau sous volume constant et pression variable; 3° enfin à porter de zéro à  $T^\circ$  les gaz non combinés, ce qui absorbe  $c'(1 - x)T$  unités de chaleur, en prenant pour  $c'$  la chaleur spécifique moyenne du mélange, à pression variable et volume constant. On aura donc :

$$637x + c(T - 100) + c'(1 - x)T = 3833x.$$

ou :

$$(2) \quad (3833 - 637)x = c'(1 - x)T + c(T - 100);$$

les équations (1) et (2) détermineront  $x$  et  $T$ .

Dans le cas général, soit  $\frac{1}{n}$  la fraction du volume des gaz combinés qui disparaît, c'est-à-dire la contraction au moment de la combinaison; l'équation (1) deviendra :

$$(3) \quad P = H(1 + \pi T)(1 - \frac{1}{n}x).$$

Pour avoir la seconde relation, soient  $c$ , la chaleur spécifique de la combinaison,  $c'$  et  $c''$  celles des éléments qui se combinent et dont les équivalents sont  $a$  et  $b$ ,  $x$  le rapport du poids des gaz combinés au poids de la masse totale prise pour unité,  $Q$  la quantité de chaleur produite lors de la formation de l'unité de poids de la combinaison qui prend naissance; on a, s'il s'agit d'un gaz résultant de la combinaison de deux gaz :

$$(4) \quad \left[ cx + \frac{ac' + bc''}{a + b} (1 - x) \right] T = Qx;$$

les équations (3) et (4) donnent  $x$  et  $T$ , et par conséquent la fraction de la pression  $H$ , qui représente la tension de dissociation correspondant à la température  $T$ .

S'il s'agit d'une vapeur condensable résultant de la combinaison de deux gaz, la même formule (4) sera applicable, aux conditions : 1° de compter les températures  $T$  à partir du point de condensation de cette vapeur, ou, ce qui revient au même, du point d'ébullition du liquide, sous la pression  $H$ ; 2° de retrancher de  $Q$  le nombre de calories nécessaires pour transformer le liquide à zéro, en vapeur à la pression considérée; c'est ce que nous avons fait pour l'eau, et ce qui nous a donné l'équation (2).

M. Bunsen a trouvé ainsi que la température de combustion du mélange d'hydrogène et d'oxygène est d'environ 2800 degrés, nombre peu différent de celui, 2500 degrés, de MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray; ces nombres correspondent à une proportion de gaz combinés égale à la moitié du mélange total. Il a constaté, en outre, que la température de combustion décroît à mesure que la quantité de gaz inerte introduit dans le mélange devient plus grande; en même temps  $x$  augmente, c'est-à-dire que la tension de dissociation de la vapeur d'eau diminue à mesure qu'on abaisse la température à laquelle on porte cette vapeur.

Nos équations (3) et (4) peuvent prendre une forme un peu différente: la première reste toujours :

$$P = H(1 - \frac{1}{n}x)(1 + \alpha T);$$

quant à la seconde, en appelant  $\gamma$  la chaleur spécifique moyenne entre zéro et  $T$  du mélange tel qu'il existe au moment de la combustion,  $Q$  étant toujours la quantité de chaleur dégagée par l'unité de poids de la combinaison qui se forme, et  $n$ , la condensation théorique, c'est-à-dire le rapport du volume des gaz produits dans une réaction totale, au volume des gaz primitifs, pris à la même température, elle devient :

$$Qx = \gamma T,$$

d'où l'on tire :

$$T = 273 \left[ \frac{P}{H} \frac{1}{1 - \frac{1}{n}x} - 1 \right].$$

Recherches de M. Berthelot. — M. Berthelot, appliquant cette formule aux mesures effectuées par M. Bunsen, est arrivé à calculer, sans faire aucune hypothèse sur les chaleurs spécifiques, deux limites  $T_1$ ,  $T_2$ , entre lesquelles la température de combustion est nécessairement comprise, si l'on admet, ce qui est au moins une approximation, que la loi de Mariotte et celle de Gay-Lussac peuvent s'appliquer aux températures très élevées. En effet, la fraction  $x$ , combinée au moment de l'explosion, est comprise entre zéro et 1, s'il s'agit d'un mélange formé en proportions équivalentes, entre zéro et  $p$ , pour un mélange qui renferme  $1 - p$  volumes de gaz inerte; dès lors, en remplaçant  $x$ , successivement par zéro et 1 dans le premier cas, par zéro et  $p$  dans le second, on obtiendra les deux valeurs limites  $T_1$  et  $T_2$ . Le tableau qui suit a été calculé par M. Berthelot à l'aide des nombres tirés des expériences de M. Bunsen :

Composition du mélange.	$\frac{P}{H}$	$T_1$ — Degrés.	$T_2$ — Degrés.
$\frac{1}{2} CO + \frac{1}{2} O$ .....	10,78	4140	2612
$\frac{1}{3} CO + \frac{2}{3} O$ .....	10,19	3900	2537
$\frac{1}{4} CO + \frac{3}{4} O + 0,1079 O$ .....	9,05	3066	2198
$\frac{1}{5} CO + \frac{4}{5} O + 0,0857 O$ .....	8,89	2760	2154
$\frac{1}{6} CO + \frac{5}{6} O + 0,8554 O$ .....	8,44	2537	2031
$\frac{1}{7} CO + \frac{6}{7} O + 1,0861 O$ .....	7,86	2280	1875
$\frac{1}{8} CO + \frac{7}{8} O + 1,2563 Az$ .....	7,73	2203	1838
$\frac{1}{9} CO + \frac{8}{9} O + 1,2563 Az$ .....	7,35	2083	1734
$\frac{1}{10} CO + \frac{9}{10} O + 1,7145 O$ .....	6,67	1875	1548
$\frac{1}{11} CO + \frac{10}{11} O + 2,1559 O$ .....	5,83	1505	1369
$\frac{1}{12} CO + \frac{11}{12} O + 3,1629 O$ .....	4,79	1150	1034
$\frac{1}{13} H + \frac{12}{13} O$ .....	9,97	3809	2449
$\frac{1}{14} H + \frac{13}{14} O$ .....	9,75	3718	2389
$\frac{1}{15} H + \frac{14}{15} O + 1,2599 Az$ .....	7,49	2126	1715

Ainsi, la température de combustion de l'hydrogène et de l'oxygène mélangés en proportions équivalentes, est comprise entre 3800 degrés et 2400 environ ; celle de l'oxyde de carbone mélangé à l'oxygène entre 4100 et 2500 degrés.

*Températures des flammes. — Expériences de M. H. Sainte-Claire Deville.* — M. H. Sainte-Claire Deville avait d'ailleurs, bien avant les recherches de M. Bunsen, démontré par l'étude de la flamme, que la combinaison des gaz qui s'y trouvent est d'autant plus incomplète que la région considérée est plus chaude. Voici la méthode qu'il a suivie dans cette étude (*Leçons sur la dissociation*, p. 45) :

Quand un mélange intime d'oxyde de carbone et d'oxygène s'échappe d'un chalumeau par une ouverture de 5 millimètres carrés de section, sous une pression de 10 à 18 millimètres d'eau, le dard produit est une flamme des plus tranquilles, d'une couleur bleue très intense à sa base, incolore ou à peine jaunâtre à sa partie supérieure ; elle a de 70 à 100 millimètres de longueur dans ses parties les plus visibles. Si l'on observe cette flamme avec attention, on voit qu'elle est formée d'un double cône (fig. 52), l'un extérieur E, l'autre intérieur I, ayant tous deux pour base le cercle de section du chalumeau ; la hauteur du cône I est de 10 millimètres environ. En puisant les gaz dans ce dernier au moyen de l'appareil qui va être décrit, on peut démontrer que la combinaison ne s'y effectue nullement, parce que la vitesse du déplacement des particules est supérieure à la vitesse, très petite pour le mélange d'oxygène et d'oxyde de carbone, d'inflammation ou de propagation de la chaleur dans le mélange. Le cône extérieur E est formé par la flamme proprement dite.



FIG. 52.

*Distribution de la chaleur dans la flamme.* — Si l'on met un fil de platine à une hauteur de 5 à 6 centimètres au-dessus de l'orifice du chalumeau, et au



centre de la flamme, il ne fond pas, mais son éclat augmente d'autant plus qu'on le fait descendre et qu'on le rapproche davantage du cône intérieur. La fusion commence à 1 ou 2 centimètres au-dessus de celui-ci, et elle devient de plus en plus rapide au fur et à mesure qu'on s'en rapproche. Enfin, à son sommet, il y a une chaleur développée tellement considérable, qu'un fil d'un millimètre de diamètre se transforme en petites sphères qui se détachent rapidement, et que des étincelles, analogues à celles qui accompagnent la combustion du fer, sont lancées dans tous les sens; c'est là un caractère qui accompagne toujours la fusion du platine quand on le chauffe de beaucoup au-dessus de son point de fusion. Ainsi le maximum de température est au sommet du cône intérieur, au plus bas de la flamme bleue, et la température diminue à mesure que l'on s'élève davantage dans la flamme.

Composition de la flamme à diverses hauteurs. — Pour étudier cette composition, M. H. Sainte-Claire Deville plonge dans la flamme à analyser, un tube d'argent à parois minces, d'un centimètre environ de diamètre, et percé d'un trou ayant à peu près 0<sup>mm</sup>,2 de rayon; ce trou doit être tourné en bas et placé exactement dans l'axe de la flamme. Un courant d'eau froide commandé par un robinet R (fig. 53) traverse le tube d'argent, et s'échappe par un tube de verre V, deux fois recourbé, long de 1<sup>m</sup>,50 dans sa partie verticale et plongeant dans une cuve à eau C. Au moyen du robinet, on donne à l'eau une vitesse telle, que sa chute dans le tube vertical détermine une aspiration à travers le trou placé au milieu de la flamme; celle-ci, sous l'influence de cette trompe, pénètre en partie dans le tube d'argent, et subit au contact de l'eau un refroidissement aussi instantané que possible. Les gaz ainsi aspirés sont entraînés avec l'eau dans la cuve C, et transportés immédiatement, par une sorte d'éprouvette tubulée E, dans une autre cuve K, pleine de potasse, où ils perdent leur acide carbonique; ils sont recueillis dans de longs tubes D, également remplis de lessive caustique.

Pour connaître approximativement les quantités d'oxygène et d'oxyde de carbone combinés ou restés libres, on a la précaution d'introduire dans ces gaz, de un à deux centièmes d'azote. L'analyse du mélange recueilli dans les tubes D donne la quantité d'azote qui s'y trouve, et connaissant celle qui existait dans le mélange primitif, on peut facilement calculer la proportion des gaz combinés; toutefois, comme on ne tient pas compte de l'azote de l'air extérieur diffusé dans la flamme, le calcul donne pour cette proportion des nombres un peu trop forts, c'est-à-dire une tension de dissociation trop faible, au point considéré de la flamme. Voici les résultats trouvés par M. H. Sainte-Claire Deville dans un très grand nombre d'expériences concordantes :

Section de l'ouverture du chalumeau.....	5 <sup>mm</sup> ,4
Dépense du mélange d'oxygène et d'oxyde de carbone, par seconde.	47 <sup>cc</sup>
Pression du gaz à la sortie, en hauteur de mercure.....	1 <sup>mm</sup> ,4
Hauteur de la flamme bleue.....	de 67 à 70 <sup>mm</sup>

HAUTEUR DE LA PRISE DE GAZ AU-DESSUS DE L'OUVERTURE DU CHALUMEAU.	COMPOSITION DES GAZ.	DÉSIGNATION DES TEMPÉRATURES CORRESPONDANT A CES DIVERSES HAUTEURS.
67 millimètres.....	Oxyde de carbone.. 0,2 Oxygène..... 21,3 Azote..... 78,5 100,0	Fusion de l'argent, ou au-dessus.
54 millimètres.....	Oxyde de carbone.. 6,2 Oxygène..... 28,1 Azote..... 65,7 100,0	Fusion de l'or.
44 millimètres.....	Oxyde de carbone.. 10,0 Oxygène..... 20,0 Azote..... 70,0 100,0	Platine presque blanc.
35 millimètres.....	Oxyde de carbone.. 17,3 Oxygène..... 24,8 Azote..... 57,9 100,0	Platine blanc.
28 millimètres.....	Oxyde de carbone.. 19,4 Oxygène..... 26,5 Azote..... 54,1 100,0	Platine très blanc.
18 millimètres.....	Oxyde de carbone.. 20,0 Oxygène..... 25,1 Azote..... 45,9 100,0	Platine éblouissant.
15 millimètres.....	Oxyde de carbone.. 40,0 Oxygène..... 32,9 Azote..... 27,1 100,0	Commencement de fusion du platine.
12 millimètres.....	Oxyde de carbone.. 47,0 Oxygène..... 36,0 Azote..... 17,0 100,0	Le platine fond.
10 millimètres; un peu au-dessus du cône intérieur.	Oxyde de carbone.. 55,3 Oxygène..... 35,3 Azote..... 9,4 100,0	Le platine fond très vite. Étincelles.
10 millimètres; au sommet du cône intérieur, un peu en dedans.....	Oxyde de carbone.. 55,1 Oxygène..... 36,1 Azote..... 8,4 100,0	Fusion du platine avec étincelles nombreuses; rapidité extrême.
0 millimètre; à la sortie; gaz venant des réservoirs.	Oxyde de carbone.. 64,4 Oxygène..... 33,3 Azote..... 2,3 100,0	

Il résulte de ces expériences que : 1° la température de la flamme va en croissant depuis son extrémité supérieure jusqu'à la pointe du cône intérieur ; 2° que le rapport des gaz non combinés aux gaz combinés, augmente depuis l'extrémité supérieure du dard où il n'y a que de l'acide carbonique, jusqu'à la partie inférieure où les  $\frac{2}{3}$ , tout au plus, des gaz oxygène et oxyde de carbone sont unis entre eux. Ces phénomènes sont bien d'accord avec les données fournies par l'étude directe de la dissociation de l'acide carbonique qui commence

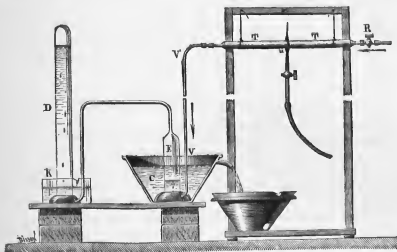


FIG. 53.

vers 1000 degrés, la tension de dissociation augmentant dans la masse totale, en même temps que la température s'accroît.

*Analogies entre la flamme et un jet de vapeur.* — Si nous considérons maintenant la formation de l'eau, par combustion d'un mélange d'oxygène et d'hydrogène, nous allons constater que la constitution d'un dard de chalumeau à gaz tonnant, est assimilable à un jet de vapeur qui sort sous une faible pression, pour se répandre dans l'atmosphère.

Dans ce cas, en effet, il se produit dans le jet de vapeur un cône intérieur où la condensation est nulle. A partir du sommet de ce cône et en montant, la température diminue et la quantité d'eau condensée augmente, à cause de la perte par rayonnement et du contact de l'air ; donc, la tension de la vapeur, aux différents points du jet, décroît, jusqu'à devenir nulle à son sommet, si la température ambiante est suffisamment basse. Si l'on introduit un fragment de glace dans le jet de vapeur, il fondra d'autant plus vite qu'on le rapprochera davantage de l'orifice de sortie, d'abord parce que la température va croissant, et ensuite parce que la chaleur latente que possède la vapeur non condensée qui s'y trouve encore, est plus considérable.

Dans le dard du chalumeau, on a le même cône intérieur, dû à ce que la vitesse

d'écoulement du gaz est supérieure à la vitesse de propagation de la chaleur dans l'intérieur de la masse gazeuse. La température diminue à mesure que la quantité des gaz combinés augmente, à cause du rayonnement et du contact de l'air ; par suite, la tension de dissociation décroît depuis la base jusqu'au sommet de la flamme, où elle est nulle. Enfin, si l'on introduit un fil de platine (qui se comportera comme la glace dans la vapeur d'eau) il fondra d'autant plus vite qu'on le rapprochera davantage de l'orifice de sortie des gaz, d'abord parce que la température va croissant, ensuite parce que la chaleur latente de combinaison existant encore dans les portions non combinées active la fusion du platine.

Ces expériences montrent bien que la température réelle de combustion d'un mélange gazeux est de beaucoup inférieure à celle que fournit le calcul ; elles contribuent à faire ressortir encore l'analogie complète que présentent les phénomènes de dissociation, avec ceux de la formation et de la condensation des vapeurs.

*Influence de la pression sur la température de combustion.* — La température de combustion dépend d'ailleurs de la pression sous laquelle la combinaison a lieu. Nous avons déjà dit que, d'après M. Frankland, la flamme du mélange d'oxygène et d'hydrogène, qui est à peine visible quand les gaz brûlent sous la pression ordinaire, devient brillante quand ils sont comprimés ; elle peut même atteindre l'éclat de la flamme d'une bougie, phénomène que ce savant explique par l'augmentation de densité qui accompagne la compression des gaz ; or, d'une part, les expériences de M. Bunsen, effectuées avec des mélanges de gaz tonnant et d'azote, ont montré que la température de combustion décroît à mesure que la pression des gaz combustibles contenus dans le mélange s'abaisse, et que, par suite, la quantité de matière dissociée diminue en même temps que la température ; d'autre part, il est facile d'établir que la température de combustion augmente en même temps que la pression. En effet, en admettant 2800° pour la température à laquelle s'élève un mélange d'oxygène et d'hydrogène brûlant sous la pression de 760<sup>m</sup>, la quantité d'eau, formée sous cette pression dans la flamme, sera, au point le plus chaud :

$$\frac{637 + (2800 - 100) 0,475}{3833} = 0,5 \text{ environ.}$$

Il n'y aura donc que la moitié des gaz qui entreront en combinaison ; mais si l'on augmente la pression, la température de la flamme s'élève, et, d'après la formule qui précède, la quantité de matière combinée va en croissant avec elle, tout comme la tension maximum d'une vapeur. On voit bien que la proportion de gaz combinés qui se trouve dans la flamme joue le même rôle que la substance condensée dans une enceinte pleine de vapeur, et dans laquelle on fait varier la température et la pression, de telle sorte que la vapeur reste constamment saturée.

Les phénomènes de dissociation jouent encore un rôle très considérable dans la mesure des densités de vapeurs, et dans les conséquences théoriques que l'on peut déduire de ces déterminations. Nous réserverons pour l'instant cette ques-

tion importante, elle sera traitée après l'étude des densités de vapeurs, avec les développements qu'elle comporte (p. 395).

### § 29. — DE LA DÉCOMPOSITION DES COMPOSÉS INDIRECTS SOUS L'INFLUENCE DE LA CHALEUR.

— On entend par *composés indirects* ceux dont les éléments mis en présence l'un de l'autre, à quelque température que ce soit, ne se combinent pas, et qui ne peuvent être obtenus que par des réactions plus ou moins complexes : tels sont, par exemple, le carbonate de magnésie, le protoxyde d'azote, etc. Les expériences de M. Debray effectuées sur le carbonate de plomb naturel et le carbonate de magnésie, lui ont montré qu'à une température suffisamment élevée, ces corps se décomposent d'une manière continue, et comme proportionnellement au temps pendant lequel ils ont été maintenus à la température considérée ; la pression n'aurait donc pas d'influence sensible dans le phénomène. Telle est, du moins, la manière dont se comporte le carbonate de plomb à 360°, depuis la pression zéro, jusqu'à celle de 6 atmosphères environ exercée par le gaz dégagé.

Lorsqu'il s'agit d'un composé direct, on ne peut pas affirmer d'une manière absolument générale, qu'à une température donnée il éprouvera nécessairement une décomposition limitée ; en effet, pour qu'il en soit ainsi, il faut que les éléments séparés par la chaleur soient aptes à se combiner de nouveau quand la température s'abaisse. En réalité, la plupart des composés formés directement satisfont à cette condition, mais il arrive cependant que, dans certains cas, l'influence de la chaleur peut modifier l'état des corps qui se séparent, et les rendre impropres à se réunir en une combinaison qui s'effectuerait sans difficulté dans des conditions différentes. Ainsi, le carbonate de chaux présentera toujours une tension limitée, car à toute température la chaux peut réabsorber l'acide carbonique que la décomposition du carbonate a laissé dégager. Au contraire, la décomposition de la magnésie hydratée,  $MgO,HO$ , sera tantôt limitée tantôt indéfinie, suivant la température à laquelle se fera l'expérience ; la magnésie anhydre chauffée au delà d'un certain degré perd en effet la propriété de se combiner directement avec l'eau ; si donc on opère au-dessous de cette limite, la magnésie anhydre formée sera capable de réabsorber la vapeur d'eau qu'elle aura laissée s'échapper et elle se comportera comme le carbonate de chaux, mais, si la température de l'expérience est supérieure à celle à partir de laquelle l'hydratation directe de la magnésie anhydre n'est plus possible, elle se conduira comme le fait le carbonate de plomb, et aucune tension de vapeur d'eau ne sera capable de limiter la décomposition de l'hydrate. Il est donc nécessaire, dans l'étude de la dissociation, de tenir grand compte des perturbations que ces modifications des corps sous l'action de la chaleur peuvent apporter aux phénomènes.

### § 30. — DE LA DISSOCIATION PAR VOIE DE DISSOLUTION.

**Décomposition par un dissolvant.** — Nous avons vu (p. 56) que le passage d'un corps de l'état solide à l'état liquide peut être obtenu par l'application

indirecte de la chaleur à l'aide d'un dissolvant, et que le corps qui se dissout commence par absorber sa chaleur latente de fusion. Mais, si une dissolution étant donnée, on lui ajoute des quantités toujours croissantes du dissolvant, comme l'expérience prouve que la liqueur est homogène, qu'elle possède, au moins au bout d'un certain temps, la même composition en tous ses points, le corps dissous occupe des volumes de plus en plus considérables, et ses particules sont donc de plus en plus écartées l'une de l'autre; il a fallu qu'il reçoive par voie indirecte la somme de chaleur indispensable pour effectuer le travail intérieur qui correspond à cet écartement, et l'on conçoit que cette quantité de chaleur absorbée puisse être assez grande pour que le corps dissous se sépare en ses éléments.

*Chlorure d'aluminium* — Le chlorure d'aluminium nous fournira un bon exemple de ces phénomènes; c'est un corps peu stable et que la chaleur décompose sans difficulté; en le dissolvant dans l'eau, on constate qu'il absorbe une quantité de chaleur d'autant plus grande qu'on ajoute une proportion plus considérable de ce liquide, si bien qu'à un certain moment on peut supposer qu'il en contient assez, pour que, si cette chaleur devenait sensible et était appliquée à ses éléments, ils se séparassent immédiatement; à ce moment l'acide chlorhydrique devient libre, l'alumine hydratée s'en sépare en particules très déliées, réparties dans tout le liquide où la décomposition s'effectue, et que l'on peut isoler de l'acide chlorhydrique à l'aide du dialyseur.

*Carbonates et borates.* — Certains phénomènes observés par H. Rose se rattachent à ces décompositions qui peuvent être plus ou moins complètes. Ce savant avait constaté que dans la plupart des carbonates obtenus par précipitation, l'eau déplace une certaine quantité d'acide carbonique, d'autant plus faible qu'on a employé davantage de carbonate de soude pour opérer la précipitation. Il en est de même avec les borates dont l'acide se déplace plus facilement encore que l'acide carbonique; les sels alcalins eux-mêmes sont décomposés, si bien qu'une dissolution très étendue de borax paraît agir comme une solution très diluée de soude caustique, dans laquelle l'acide borique qui y est contenu serait simplement dissous sans être en aucune façon combiné. Si, par exemple, on verse dans un sel d'argent une solution très étendue de borax, on obtient un précipité d'oxyde d'argent. Si, encore on ajoute à une solution concentrée du même sel quelques gouttes de tournesol rougi par l'acide acétique, puis une grande quantité d'eau, la couleur rouge disparaît et la teinture reprend sa teinte bleue primitive, ce qui signale la présence d'une base dans la liqueur.

*Aluns.* — MM. Favre et Valson ont également constaté que dans leurs solutions très étendues, les aluns se séparent en sulfates constituants. Pour les aluns de fer, la décomposition va même plus loin, car, d'après les phénomènes thermiques que ces savants ont observés, non seulement l'eau séparerait les deux sulfates constituants, mais encore elle dissocierait les éléments de sulfate de sesquioxyde de fer.

*Sels ammoniacaux.* — Quand on fait bouillir une dissolution d'un sel ammo-

niacal, une partie de l'ammoniaque se volatilise, et la liqueur prend bientôt une réaction acide; Dübilitz a constaté que la quantité d'ammoniaque perdue est d'autant plus considérable que la solution est plus concentrée. Les différents sels ne se comportent d'ailleurs pas de la même manière; l'oxalate et l'acétate sont ceux qui se décomposent le plus facilement, puis vient le sulfate, et enfin l'azotate, le chlorhydrate, etc. Si le sel est à acide volatil comme l'acétate, une partie de l'acide distille en même temps que l'eau et l'ammoniaque, et le sel se reconstitue dans le liquide condensé. Ce savant admet que, même à basse température, les sels ammoniacaux sont décomposés par leur dissolution dans l'eau, et que la quantité de sel détruit, exprimée en centièmes du sel dissous, est indépendante du degré de concentration de la liqueur. Pour les sels suivants cette quantité serait :

Acétate.....	73 millièmes.
Oxalate .....	67 —
Sulfate.....	11 —
Azotate .....	0,72 —
Chlorhydrate .....	0,62 —

Le bisulfate et l'oxalate acide ne perdent pas de traces appréciables d'ammoniaque.

**Dissociation des sels par l'eau.** — M. A. Ditté a étudié la décomposition par voie humide d'un certain nombre de sels métalliques; il a trouvé que ces phénomènes de dissociation sont, comme ceux qui s'effectuent sous l'influence de la chaleur, soumis à des lois déterminées et fort simples que nous allons examiner.

**Dissociation du sulfate de bioxyde de mercure.** — État d'équilibre correspondant à une température donnée. — Ce sulfate mis au contact de l'eau à la température ordinaire est immédiatement décomposé en acide sulfurique libre et sous-sulfate de mercure. La réaction continue lorsqu'on ajoute peu à peu du sel neutre, jusqu'à ce que la proportion d'acide mis en liberté atteigne une certaine valeur limite. A partir de ce moment, l'eau ne s'enrichit plus en acide, le sulfate n'est plus décomposé, mais simplement dissous, et lorsque la liqueur en est saturée, celui qu'on ajoute encore reste sans altération, mélangé au sous-sulfate précipité.

On peut obtenir *a priori* et directement une dissolution d'acide sulfurique, telle que, suivant qu'on augmente ou qu'on diminue la proportion d'acide qu'elle renferme, elle dissout ou décompose le sulfate neutre de mercure; on trouve qu'elle contient par litre 67 grammes environ (les nombres trouvés varient de 66,4 à 68) d'acide sulfurique anhydre à la température de 12 degrés. Cette liqueur acide, sans action chimique sur le sulfate neutre, n'en a pas davantage quand on l'a préalablement saturée de sous-sulfate dont elle dissout par litre 37 grammes environ. Le phénomène de contraction ou de dilatation qui résulte de la dissolution du sous-sulfate, suffit pour masquer la légère décomposition que ce sel dissous pourrait éprouver sous l'influence de l'acide sulfurique en excès. La présence du sous-sulfate dissous paraît donc sans influence sur la

réaction ; il en est de même de celle du sulfate neutre, la liqueur acide ne l'attaquant pas plus quand elle en a déjà dissous une certaine quantité, que lorsqu'elle n'en renfermait pas encore.

Le sous-sulfate de mercure, insoluble dans l'eau pure, se dissout avec facilité dans les acides étendus (acides chlorhydrique, azotique, acétique, etc.). Il est donc naturel d'admettre que si, comme dans l'expérience ci-dessus, il se trouve en présence d'eau chargée d'acide sulfurique, il se dissoudra également. Lors donc qu'on verse de l'eau sur du sel neutre, la dissolution peut contenir à la fois de l'acide sulfurique libre, du sulfate neutre de mercure et du sous-sulfate, tous deux dissous ; pour examiner comment varient les proportions relatives de ces différents corps, il est nécessaire d'entrer dans quelques détails.

Mélangons une solution sulfurique contenant par litre un poids connu d'acide, avec du sous-sulfate pur et en excès ; il suffit d'agiter fréquemment pour que la dissolution de ce dernier s'effectue. Tant que la liqueur employée ne contiendra pas 67 grammes d'acide par litre, comme elle ne peut se trouver en présence du sel neutre sans le décomposer, elle dissoudra simplement du sous-sulfate et devra gagner une quantité d'acide qui, comparée au poids d'oxyde de mercure que l'on y trouve, devra satisfaire à la formule  $3\text{HgO}, \text{SO}^3$ . C'est ce que l'expérience confirme avec une remarquable précision, si l'on a égard aux difficultés que présente le dosage du mercure et au degré d'approximation qu'il comporte. Voici des nombres obtenus en opérant à 12 degrés au-dessus de zéro, et rapportés tous à 1 litre de liqueur :

$\text{SO}^3$ au début de l'expérience.	$\text{SO}^3$ à la fin de l'expérience.	HgO dissous à l'état de sous-sulfate.	OBSERVATIONS.
gr.	gr.	gr.	
6,0	6,2	1,3	{ La liqueur décompose le sel neutre, au commencement comme à la fin de l'expérience.
18,0	19,0	7,1	
32,4	34,1	14,8	
45,4	48,4	21,4	
64,0	67,8	31,4	
67,0	71,2	33,6	{ La liqueur ne décompose plus le sel neutre.
76,0	86,6	77,2	

Si maintenant nous prenons des abscisses correspondant au poids d'acide initial, et des ordonnées représentant les poids d'oxyde de mercure dissous à l'état de sous-sulfate, nous obtiendrons une courbe qui figurera les variations de solubilité du sous-sulfate à la température de 12 degrés, quand on fait varier la concentration de la liqueur acide employée ; cette courbe est sensiblement la droite, dont l'équation est

$$y = 0,508 x - 1,778;$$

toutefois l'ordonnée 77,2 est de beaucoup supérieure à celle qui devrait correspondre à l'abscisse 76, si nous voulions prolonger la droite au delà de l'abscisse 67, c'est-à-dire au delà de la limite que nous nous sommes imposé de ne pas dépasser. Nous savons, en effet, que la liqueur acide qui contient 67 grammes



de  $\text{SO}^3$  par litre ne se comporte plus avec le sel neutre comme celles qui sont moins concentrées; elle peut le dissoudre sans le décomposer.

Or, admettons pour un instant que, dans ces circonstances, la quantité d'acide qui excède 67 grammes dans la liqueur mise en présence d'un excès de sous-sulfate, puisse se combiner avec une quantité convenable de ce composé pour reformer du sel neutre qui sera également dissous. S'il en est ainsi, dès qu'on dépassera le degré de concentration limite, la quantité d'oxyde de mercure dissous, correspondant à un poids déterminé d'acide initial, devra augmenter brusquement, et l'on devra observer dans la courbe de solubilité une discontinuité; car, jusque-là, pour un accroissement de 10 grammes, par exemple, dans l'acide initial, nous avons une augmentation de 5 grammes environ dans le poids d'oxyde, tandis que, si ces 10 grammes sont employés à former du sulfate neutre, ils introduiront dans la liqueur autant d'oxyde de mercure qu'il en correspond dans le sous-sulfate à 5 grammes d'acide, c'est-à-dire  $40^{\text{gr}},5$ .

Si nous interprétons ainsi la dernière expérience de notre tableau, nous serons conduits à prendre, sur les  $86^{\text{gr}},6$  d'acide total, 67 grammes, qui dissolvent  $33,6$  d'oxyde, lesquels sont unis à  $4^{\text{gr}},2$  d'acide, pour former  $37,8$  de sous-sulfate; il nous reste alors  $86,6 - 67 - 4,2 = 15,4$  d'acide, qui, avec les  $77,2 - 33,6 = 43,6$  d'oxyde, forment bien du sulfate neutre.

La courbe de solubilité nous permet d'arriver par le calcul au même résultat, et nous fournit ainsi une vérification intéressante. Elle permet de calculer directement la quantité minimum d'acide sulfurique libre nécessaire pour empêcher la décomposition du sulfate neutre. Soit en effet  $x$  cette quantité, elle dissoudra, à l'état de sous-sulfate, un poids d'oxyde de mercure représenté par  $y = 0,508x - 1,778$ , et l'acide sulfurique combiné à cet oxyde dans le sous-sulfate sera  $\frac{1}{8}y$  (exactement  $\frac{1}{8,4}y$ ). Si  $z$  est la quantité d'oxyde de mercure dissous à l'état de sel neutre, l'acide sulfurique qui lui est combiné pèsera  $0,3722z$  et l'on aura :

$$\begin{aligned} x + \frac{1}{8}(0,508x - 1,778) + 0,3722z &= A, \\ (0,508x - 1,778) + z &= B, \end{aligned}$$

A et B étant les quantités totales d'acide et d'oxyde que l'on trouve dans les liqueurs. En prenant pour A et B les nombres  $86,6$  et  $77,2$  de notre dernière expérience, on trouve :

$$x = 66,4.$$

L'ordonnée qui correspond sur la courbe de solubilité à cette abscisse est  $33,2$ ; elle représente le poids d'oxyde dissous à l'état de sous-sulfate et combiné à  $4^{\text{gr}},2$  d'acide. Il reste, en outre,  $86,6 - 66,4 - 4,2 = 16,0$  d'acide, et  $77,2 - 33,2 = 44$  d'oxyde, qui sont bien dans les proportions exigées par la formule  $\text{HgO}, \text{SO}^3$ .

M. A. Ditte ne s'est pas contenté de cette vérification pour conclure que la liqueur renfermant plus de 67 grammes d'acide, mise en présence d'un excès de sous-sulfate, reforme du sel neutre qui entre en dissolution. Ce savant a

varié les expériences, comme nous allons le voir, et il a constamment trouvé qu'après la dissolution, la composition de la liqueur peut être représentée comme ci-dessus.

1° Comme précédemment, on met en présence d'un excès de sous-sulfate une liqueur contenant plus de 67 grammes d'acide; quand, au bout de plusieurs jours, la réaction est terminée, on dose les quantités, A et B, d'acide et d'oxyde total. Si alors on prend  $A - 67 = 4,2 = a$  et  $B = 33,2 = b$ ,  $a$  et  $b$  doivent être dans les proportions indiquées par la formule  $SO^3, HgO$ .

On peut aussi, en s'appuyant sur le calcul effectué à l'aide de la courbe de solubilité, décomposer l'oxyde de mercure B en deux parties : l'une constante 33,2, l'autre variable; séparer de même de la quantité A, d'abord 46,2 qui, avec 33,2 d'oxyde, font du sous-sulfate, puis une quantité d'acide qui, avec le reste de l'oxyde, forme du sel neutre, c'est-à-dire les  $\frac{10}{27}$  de cet oxyde. Ce qui restera d'acide sera considéré comme libre, et l'on devra trouver le nombre 67. Voici quelques résultats :

$SO^3$ total.	HgO total.	$SO^3$ libre.
—	—	—
gr.	gr.	gr.
91,6	850	68,2
98,6	1031	68,5
99,6	1112	66,4

2° On verse de l'eau pure ou de l'eau acidulée sur un excès de sel neutre, une partie se décompose, une autre se dissout, et à la fin de l'expérience il reste du sous-sulfate en excès, c'est-à-dire qu'on se retrouve, par une voie différente, dans les mêmes conditions que tout à l'heure. Le même calcul conduit aux mêmes conséquences. Voici les résultats des expériences :

$SO^3$ total.	HgO total.	$SO^3$ libre.
—	—	—
gr.	gr.	gr.
1140	1552	68,1
992	1080	67,2
1166	1596	68,6
1026	1206	66,0
1190	1564	68,2

3° Prenons une liqueur sulfurique avec du sous-sulfate et du sulfate neutre, et faisons varier eau, acide, sous-sulfate ou sel neutre, en terminant toujours par une liqueur saturée de sous-sulfate et ne décomposant plus le sel neutre, nous serons conduits aux mêmes résultats. Voici les nombres trouvés :

	$SO^3$ total.	HgO total.	$SO^3$ libre.
	—	—	—
	gr.	gr.	gr.
Eau et sulfate neutre en excès .....	1218	1674	67,6
Après addition d'eau et de sulfate neutre .....	1238	1732	67,6
Après addition de sous-sulfate, et après deux jours .....	1244	1716	68,8

	SO <sup>2</sup> total.	HgO total.	SO <sup>2</sup> libre.
	gr.	gr.	gr.
Après addition de sous-sulfate, et après douze jours de contact.....	1236	1698	68,6
Après addition de sulfate neutre.....	1298	1900	67,2
Après addition d'eau.....	1140	1442	68,4
Après nouvelle addition d'eau.....	1030	1144	68,6
Après addition de sous-sulfate et d'eau.	884	818	69,2
Après addition d'eau et de sulfate neutre.....	1190	1564	68,2
Après addition d'eau.....	982	1028	68,0
Après addition de sous-sulfate.....	984	1034	68,3

Comme l'addition d'une très faible quantité d'eau ( $\frac{1}{100}$  environ du volume de la liqueur) suffit pour donner un précipité de sous-sulfate dans une liqueur contenant 67 grammes d'acide libre, et du sulfate neutre dissous, les nombres qui représentent l'acide libre peuvent être regardés comme obtenus avec une approximation suffisante (1).

Ainsi donc, à 12 degrés, température des expériences, l'eau contenant par litre moins de 67 grammes d'acide sulfurique décompose le sulfate neutre de mercure, s'empare de l'acide mis en liberté et se sature de sous-sulfate. Dès qu'elle arrive à contenir 67 grammes d'acide libre, la décomposition du sel neutre cesse d'avoir lieu, et les divers éléments du système se trouvent dans un certain état d'équilibre relatif. Si l'on vient à rompre cet équilibre en ajoutant de l'eau, de l'acide, du sous-sulfate ou du sel neutre, la dissolution se modifie dans tous les cas, de telle sorte que, quel que soit le point de départ, on finit toujours par aboutir à une liqueur contenant cette quantité 67 d'acide libre; elle cède de l'acide au sous-sulfate tant qu'elle dépasse cette limite, et en emprunte au sulfate neutre tant qu'elle reste au-dessous. Ce dernier se décompose donc, ou se régénère, jusqu'à ce que la liqueur arrive à ce degré limite de concentration qui constitue pour elle, à 12 degrés, un état d'équilibre stable, indépendant, en apparence, des quantités de sous-sulfate et de sulfate neutre qui se trouvent dans la liqueur. Il est possible cependant que ces éléments puissent jouer un certain rôle, mais l'influence de l'acide sulfurique est seule accessible à l'expérience; celle des autres corps est de l'ordre des erreurs d'observation, et la sensibilité de la méthode ne va pas jusqu'à pouvoir la constater.

Lorsqu'à une dissolution limpide de sulfate neutre saturée de sous-sel et

(1) Il existe une cause de perturbation dont il faut tenir grand compte. Quand on ajoute une quantité d'eau un peu notable, le précipité orangé est immédiat; mais avec des proportions d'eau très faibles, il peut mettre plusieurs jours à se manifester; le sous-sulfate reste dans la liqueur à l'état de solution sursaturée. [Voyez pour des phénomènes analogues, le mémoire de M. Marignac *Sur la solubilité du sulfate de chaux et l'état de sursaturation de ses dissolutions*: *Annales de chimie et de physique*, 5<sup>e</sup> série, t. 1, p. 275.] Il faut agiter fréquemment la liqueur pour en bien mélanger les différentes parties, et quand les cristaux orangés apparaissent, on les voit augmenter par une agitation répétée qui met les cristaux déjà formés en contact avec toutes les parties de la liqueur. Toutefois celle-ci n'atteint que lentement sa composition définitive, et, dans certains cas, avec des liqueurs étendues, on doit attendre cinquante jours que la sursaturation ait cessé entièrement.

chargée d'acide, on ajoute des quantités d'eau de plus en plus grandes, du sous-sulfate se précipite, d'autant moins vite que la liqueur est plus étendue. Celle-ci revient d'abord à son degré de concentration limite, mais l'eau ajoutée augmentant sans cesse, le sulfate neutre finit par disparaître entièrement. Le mercure qui reste alors dans la liqueur s'y trouve tout entier à l'état de sous-sulfate et précisément dans la proportion indiquée par la courbe de solubilité de ce sel.

Le sous-sulfate qui se dépose dans ces circonstances est très nettement cristallisé : ce sont de petits prismes orangés à six pans, souvent surmontés de pyramides à six faces. Les cristaux, courts et transparents, sont parfois striés dans un sens perpendiculaire aux arêtes latérales du prisme, et fréquemment accolés en groupes plus ou moins compliqués.

**Influence de la température.** — La dissolution d'acide sulfurique qui, à 12 degrés, cesse de décomposer le sel neutre, l'attaque et le jaunit dès qu'on élève sa température. Si l'échauffement est faible, il ne se produit que peu de sous-sulfate, et, par le refroidissement, il disparaît au bout de quelques heures. On voit donc que la quantité minimum d'acide sulfurique libre qu'une dissolution acide doit contenir pour ne pas décomposer le sulfate neutre de mercure, augmente quand la température s'élève; on s'explique facilement alors pourquoi une dissolution limpide de sel neutre dans de l'eau aiguisée de 67 grammes d'acide sulfurique par litre se trouble quand on la chauffe; le sel neutre dissous se dédouble en partie ou en totalité, afin de fournir à la liqueur l'acide sulfurique libre qui lui manque, pour atteindre le minimum de concentration correspondant à la température considérée.

**Influence des substances étrangères.** — La présence d'un acide étranger, dans la liqueur ne change rien à l'ensemble des phénomènes que nous venons de décrire. Prenons, par exemple, une dissolution quelconque d'acide chlorhydrique, divisons-la en deux parties et saturons-en une de sous-sulfate, qu'elle dissout en quantité variable suivant son degré de concentration; elle décompose instantanément le sulfate neutre qu'on y projette, et la décomposition ne s'arrête que lorsque la liqueur contient, outre son acide chlorhydrique 67 grammes par litre d'acide sulfurique libre. L'autre portion de la liqueur paraît d'abord n'exercer sur le sulfate neutre aucune action décomposante et le dissoudre simplement; mais si l'on continue à ajouter du sel neutre on le voit bientôt se colorer, et dès lors tout se passe comme dans le cas précédent. Seulement cette fois la solution chlorhydrique a commencé par dissoudre, jusqu'à s'en saturer, le sous-sulfate formé dans les premiers instants de l'expérience, et c'est grâce à sa solubilité dans la liqueur que le précipité orangé a pu demeurer inaperçu quelque temps.

Cette expérience montre bien que l'acide chlorhydrique contenu dans la liqueur n'empêche ni ne favorise la décomposition par l'eau du sulfate neutre de mercure; elle conduit, en outre, à la même valeur limite trouvée plus haut, pour la quantité minimum d'acide sulfurique que doit contenir une dissolution aqueuse capable de dissoudre le sulfate neutre sans le décomposer.

L'acide nitrique donne lieu à des résultats du même genre; on trouve encore

la même quantité d'acide sulfurique dans la liqueur quand la décomposition s'arrête, tandis que la proportion d'acide nitrique n'influe en rien sur le résultat.

L'accord et la constance des valeurs obtenues pour la quantité minimum d'acide sulfurique, dans des cas divers et en présence d'acides différents, sont très propres à montrer que la décomposition du sous-sulfate, que nous supposons dissous, par l'un quelconque des acides employés, si elle est réelle, ne porte que sur de très faibles quantités de matière. Les différences apportées par cette perturbation, si elle existe, sont, dans les diverses séries d'expériences, inférieures aux écarts apportés dans chaque série par les incertitudes d'observation.

En résumé, à une température donnée, la proportion d'acide sulfurique libre règle la marche du phénomène. Si la liqueur employée en contenant à 12 degrés moins de 67 grammes, qu'elle en renferme un autre ou non, elle décompose toujours le sulfate neutre, jusqu'à ce que, s'enrichissant peu à peu en acide sulfurique, elle atteigne cette valeur limite de concentration. Dès lors la décomposition s'arrête, pour recommencer immédiatement, si, par une cause quelconque, la quantité d'acide libre diminue; pour donner lieu au phénomène inverse, la régénération du sel neutre (à l'aide de ses éléments sous-sulfate et acide sulfurique), dès que, pour quelque raison, la quantité d'acide sulfurique libre vient à augmenter dans la liqueur.

*Dissociation du nitrate de bismuth.*  $\text{BiO}^3\text{3AzO}^5, 3\text{HO}$ . — Ce sel est, comme le sulfate de mercure, instantanément décomposé par l'eau froide, qui lui enlève de grandes quantités d'acide nitrique, en donnant un précipité blanc cristallisé de sous-nitrate,  $\text{BiO}^3\text{AzO}^5, \text{HO}$ . Tout se passe comme avec le sulfate de mercure : le sous-nitrate se dissout partiellement dans la liqueur jusqu'à la saturer.

Quand la proportion d'acide nitrique libre atteint 82 grammes par litre environ, la décomposition cesse, et le nitrate neutre se dissout simplement. Si l'on ajoute alors de l'eau ou de l'acide nitrique, la composition de la liqueur se modifie jusqu'à ce qu'elle renferme la quantité limite d'acide libre, en cédant au sous-nitrate, si elle en contenait tout d'abord davantage, et décomposant le sel neutre dissous, si elle en renfermait moins. C'est donc ici encore l'acide nitrique libre qui régit la formation ou la destruction du sel neutre, et si les autres éléments (nitrate neutre et sous-nitrate) que la liqueur renferme ont une influence quelconque, elle est de l'ordre des erreurs d'expérience et, par suite, elle échappe à l'observation.

Enfin, lorsqu'à une dissolution acide de nitrate neutre de bismuth on ajoute de l'eau en quantités de plus en plus grandes, du sous-nitrate se précipite, et la liqueur revient toujours à son degré de concentration limite, tant qu'il reste du nitrate neutre en dissolution; mais, la quantité d'eau allant en augmentant sans cesse, ce sel disparaît entièrement, la quantité d'acide libre, désormais inférieure à 82 grammes, diminue, et l'on ne retrouve plus dans la solution que du sous-nitrate dissous, dans la proportion indiquée par la courbe de solubilité de ce sel.

Quand on chauffe une dissolution acide de nitrate neutre, on voit encore apparaître le précipité cristallisé de sous-sel, et celui-ci se redissout dans la liqueur

refroidie au bout d'un temps plus ou moins long. C'est que la quantité minimum d'acide nitrique libre qu'une solution doit renfermer pour ne pas décomposer le nitrate neutre, augmente quand la température s'élève, et qu'alors le sel neutre se dédouble, en abandonnant à la liqueur l'acide nitrique qui lui manque pour atteindre le degré de concentration limite qui correspond à la température considérée. Comme le refroidissement ramène les conditions primitives, cet acide, désormais en excès, s'unit au sous-nitrate qui résultait de sa mise en liberté, lors de l'élévation de la température, et le précipité disparaît en se dissolvant peu à peu.

*Dissociation du sous-nitrate de bismuth.* — Celui-ci, mis au contact d'une grande quantité d'eau froide, perd rapidement son éclat et sa forme cristalline. Il se décompose en acide nitrique libre, et en un nitrate plus basique dont la composition est  $2 \text{BiO}^3, \text{AzO}^5$ . L'eau chaude se comporte de la même manière, et la liqueur qui à 100 degrés, cesse de décomposer le sous-nitrate  $\text{BiO}^3, \text{AzO}^5$ , contient 4 grammes environ d'acide libre par litre, elle dissout 1<sup>re</sup>,3 de sous-nitrate et une très faible quantité du composé  $2 \text{BiO}^3, \text{AzO}^5$ .

Quand on fait bouillir le sous-sel cristallisé avec de l'eau renfermant 4 grammes d'acide par litre, ou une quantité un peu supérieure, la liqueur reste parfaitement limpide et le sel garde son éclat; mais si, en ajoutant de l'eau, on abaisse la proportion d'acide libre au-dessous de cette limite, le liquide devient immédiatement opalin, passe trouble à travers les filtres, et les paillettes perdent leur brillant ainsi que leur forme cristalline. En remplaçant la liqueur par de l'eau pure, celle-ci s'acidifie de moins en moins, jusqu'à ce que, après plusieurs renouvellement successifs, elle reste neutre; le précipité qui présente alors la composition  $2 \text{BiO}^3, \text{AzO}^5$ , paraît n'éprouver de la part de l'eau bouillante aucune action appréciable.

Si l'on verse, au contraire, dans la liqueur trouble quelques gouttes d'acide nitrique, dès que sa concentration dépasse la limite de 4 grammes par litre elle s'éclaircit; l'acide en excès se combine avec une portion du sous-sel,  $2 \text{BiO}^3, \text{AzO}^5$ , et celui-ci, redevenant du  $\text{BiO}^3, \text{AzO}^5$ , reprend son éclat argentin et sa forme cristalline. Il se dissout intégralement dans la liqueur lorsqu'on y ajoute des quantités d'acide un peu considérables.

*Dissociation du sesquichlorure d'antimoine.* — A la température de 15 degrés, l'eau et les dissolutions étendues d'acide chlorhydrique décomposent le sesquichlorure d'antimoine; de l'acide chlorhydrique devient libre, et il se produit de l'oxychlorure, qui se dissout jusqu'à ce que la liqueur en soit saturée; mais, dès que la proportion d'acide libre atteint 159 grammes par litre environ, la décomposition cesse et le sesquichlorure se dissout simplement. Si à une liqueur contenant plus de 159 grammes d'acide, on ajoute de l'eau ou de l'oxychlorure, dans le premier cas il se fait une décomposition nouvelle, dans le second une certaine quantité du sesquichlorure se reproduit à l'aide de ses éléments (acide libre et oxychlorure), jusqu'à ce que la liqueur arrive à ne contenir que la proportion limite d'acide libre. L'équilibre existe alors de nouveau entre les divers éléments qui se trouvent en présence, et il persistera tant que, la température

demeurant constante, la quantité d'acide libre restera invariable. C'est donc, ici encore, suivant la proportion d'acide libre, que l'on aura formation ou destruction du sesquichlorure, et c'est par conséquent cet acide qui réglera la marche de la réaction.

Ce qui se passe à 15 degrés a lieu dans tous les cas ; mais la concentration de la dissolution d'acide chlorhydrique qui n'a plus d'action décomposante sur le sel, varie avec la température, tout en restant constante pour chaque degré du thermomètre.

*Dissociation de l'oxychlorure d'antimoine.*  $\text{Sb}^3\text{O}^3\text{Cl}$ . — La décomposition de l'oxychlorure s'effectue comme celle du sesquichlorure ; toutefois la liqueur acide est très étendue, et ne contient que des traces d'antimoine en dissolution. La détermination de la quantité limite d'acide chlorhydrique, pour laquelle la décomposition du sel n'a plus lieu, ne peut s'effectuer à la température ordinaire, à cause du peu d'intensité de cette décomposition ; mais, en faisant bouillir de l'eau et de l'oxychlorure en excès, on arrive toujours finalement à une liqueur renfermant par litre  $3^{\text{r}},5$  environ d'acide chlorhydrique libre, et toute solution plus concentrée se comporte vis-à-vis de l'oxychlorure comme un simple dissolvant.

*Dissociation de l'oxychlorure de calcium.*  $3\text{CaO}^3\text{CaCl}, 16\text{HO}$ . — La décomposition de l'oxychlorure de calcium par l'eau se produit exactement comme celle des composés qui précèdent, il se sépare de la chaux, et l'eau se charge de chlorure de calcium ; à toute température donnée, il existe, pour la dissolution de chlorure, un degré de concentration à partir duquel elle cesse de décomposer le sel, et la quantité de ce dernier qui doit se trouver dans la liqueur pour que la décomposition n'ait pas lieu, augmente avec la température ; à 10 degrés par exemple, un litre d'eau qui contient moins de 85 grammes de chlorure de calcium peut dissoudre en même temps 1,3 de chaux ; si elle renferme davantage de chlorure et qu'on introduise un excès de base, il se formera de l'oxychlorure jusqu'à ce qu'il ne reste que 85 grammes de chlorure de calcium libre, puis il se dissoudra ensuite 1,3 de chaux ; enfin, si le chlorure est en excès, la liqueur ne pourra plus contenir de chaux libre, et tout sera transformé en oxychlorure, dont une portion demeurera dissoute, tandis que l'autre se déposera en cristaux. Le même fait se reproduira à toute température, et à chacune d'elles correspondra un degré minimum de concentration, à partir duquel la décomposition de l'oxychlorure par la liqueur ne saurait plus avoir lieu.

*Dissociation du sulfate double de potasse et de chaux.*  $2(\text{SO}^3\text{CaO}), (\text{SO}^3, \text{KO}), 3\text{HO}$ . — Celui-ci ne se décompose pas comme les précédents en acide libre et sel basique, mais en ses deux éléments sulfate de potasse et sulfate de chaux ; les lois suivant lesquelles la séparation s'effectue, sont les mêmes que celles qui règlent la décomposition des sels qui précèdent. Voici les expériences qui permettent d'étudier cette décomposition :

1° On fait agir sur du sulfate de chaux une solution saturée et en excès de sulfate de potasse ; du sulfate double prend naissance, et la liqueur renferme à

la fois du sulfate de potasse et du sulfate de chaux. Après avoir analysé une portion de cette liqueur on y ajoute de l'eau ; au bout d'un certain temps, on analyse une partie de la liqueur nouvelle, puis on ajoute de l'eau, et ainsi de suite ; il suffit de doser la chaux et l'acide sulfurique pour connaître dans quelles proportions se trouvent le sulfate de chaux et le sulfate de potasse. A mesure que la solution devient plus étendue, le poids du sulfate de potasse contenu dans un volume donné va d'abord en décroissant, puis il reste fixe pendant quelque temps ; enfin il diminue de nouveau, et indéfiniment. Ainsi, à 15 degrés, un litre de liqueur, qui renfermait d'abord 80 grammes de sulfate de potasse, en perd peu à peu, jusqu'à n'en plus contenir que 25 environ, se maintient longtemps à ce degré de concentration, puis, par des additions d'eau successives, arrive à n'en plus renfermer.

2° Le sulfate double pur est mis en contact avec de l'eau, et, au bout de quelques heures, on analyse une portion de la liqueur, puis on ajoute de l'eau et ainsi de suite. La quantité de sulfate de potasse que renferme un volume donné de la liqueur reste longtemps constante, malgré des additions d'eau successives, elle finit enfin par diminuer indéfiniment.

3° Dans ces deux séries d'expériences, on trouve que le poids de sulfate de potasse qui reste quelque temps invariable est le même, et si, à ce moment, on ajoute du sulfate de chaux en excès, il ne se combine pas au sulfate de potasse libre, et la composition de la liqueur ne change pas.

4° Si, au lieu de sulfate de chaux (supposé déjà en excès), on ajoute du sulfate de potasse, celui-ci se combine avec du sulfate de chaux précédemment libre ; la composition de la liqueur reste encore constante et la même qu'auparavant.

5° Enfin, si dans une liqueur renfermant une quantité quelconque de sulfate de potasse, on introduit un excès de sulfate de chaux, il se forme du sel double quand la solution contient par litre plus de 25 grammes environ de sulfate de potasse ; il ne s'en forme pas trace quand elle en renferme moins.

Il résulte de l'ensemble de ces expériences qu'à la température de 15 degrés à laquelle elles ont été faites, le sulfate double de potasse et de chaux mis au contact de l'eau pure, se détruit au moins en partie, et que la décomposition s'arrête quand la liqueur contient par litre environ 25 grammes de sulfate de potasse dissous. Si l'on étend alors la dissolution, une nouvelle portion du sel se décompose ; si l'on ajoute, au contraire, du sulfate de potasse, il se combine au sulfate de chaux libre, et, dans les deux cas, on finit par trouver dans 1 litre de dissolution 25 grammes de sulfate de potasse. La liqueur n'a plus alors d'autre action sur le sel double que d'en dissoudre une très faible quantité.

Tout ce que nous venons de dire pour le sulfate de potasse, l'un des éléments du sel double, devrait pouvoir s'appliquer au second, le sulfate de chaux ; cependant l'expérience ne prouve pas qu'il en soit ainsi ; on ne trouve pas que le poids de sulfate de chaux, dissous dans un volume déterminé de la liqueur, aille en diminuant d'abord pour atteindre une certaine limite. Il y a lieu de chercher quelle influence peut avoir la présence du sulfate de potasse sur la solubilité du sulfate de chaux et sur celle du sulfate double.

Considérons un mélange d'eau et de sulfate double à la température ordinaire,



une faible partie du sel se dissout et une autre se décompose. Ses éléments se séparent, jusqu'à ce que la liqueur contienne par litre, d'une part, 25 grammes environ de sulfate de potasse, de l'autre, une quantité de sulfate de chaux anhydre, inférieure ou au plus égale à 2<sup>re</sup>, 360 (qui représente la quantité de sulfate de chaux  $\text{SO}_3, \text{CaO}$  que 1 litre d'eau peut dissoudre à 15 degrés). Le sulfate de potasse étant le plus soluble des deux sels jouera un rôle prépondérant dans le phénomène; il nous restera, au bout d'un certain temps: 1<sup>o</sup> du sel double non attaqué et dont une partie (nécessairement, très faible, vu le peu de chaux que renferme la liqueur) est dissoute; 2<sup>o</sup> une solution de sulfate de potasse en renfermant environ 26 grammes par litre; 3<sup>o</sup> enfin, du sulfate de chaux qui provient du sel décomposé et dont une partie est dissoute, tandis que l'autre demeure insoluble. C'est ici que le sulfate de potasse vient jouer un rôle particulier.

Prenons, en effet, une solution saturée de sulfate de chaux à 15 degrés, et ajoutons-y progressivement des cristaux de sulfate de potasse, jusqu'à ce qu'ils cessent de se dissoudre. Si, pour divers états de la liqueur, nous cherchons les poids de sulfate de chaux dissous, nous trouvons par litre :

$\text{SO}_3, \text{KO}$ .	$\text{SO}_3, \text{CaO}$ .
gr.	gr.
0	2,360
8	1,803
10	1,767
12	1,660
16	1,495
20	1,360
26	1,360
30	1,360
55	1,200
110	0,748

D'après ce tableau, le poids de sulfate de chaux va en diminuant à mesure que celui de sulfate de potasse augmente; il faut donc tout d'abord qu'il s'en précipite, et, en effet, on ne tarde pas à observer un dépôt de cristaux, dont la forme et l'aspect font reconnaître du gypse, ce que vérifie, du reste, leur composition; on en conclut simplement qu'en présence du sulfate de potasse, le sulfate de chaux est moins soluble que dans l'eau pure. (Notons que la précipitation des cristaux est lente, la liqueur se sursature, et l'addition de quelques cristaux de sulfate de chaux ne suffit pas toujours pour accélérer notamment la marche du phénomène.) Quand le poids de sulfate de potasse dissous atteint 26 grammes par litre ou dépasse cette limite, ce n'est plus du gypse, mais bien du sulfate double que l'on voit se former dans le liquide, en houppes d'aiguilles fines et brillantes. La quantité totale de chaux que l'on trouve alors dans la liqueur représente, non plus seulement du sulfate de chaux, mais la somme des quantités de sulfate de chaux libre, et de sulfate double, tous deux dissous dans le liquide. L'expérience montre que cette quantité totale dépend non seulement de la température, mais aussi de l'excès de sulfate de potasse contenu dans la dissolution. Elle augmente quand la quantité totale de sulfate de potasse dissous diminue.

En définitive, la décomposition du sulfate double de potasse et de chaux, sous

l'influence de l'eau à 15 degrés, se fait de telle sorte qu'un litre de la liqueur contienne d'une manière permanente 26 grammes de sulfate de potasse et 1,2 de sulfate de chaux; elle est alors sans action chimique sur le sel double. A cette température, il faut donc que le liquide qui baigne le sel ait une composition déterminée et constante, pour que l'équilibre subsiste: si l'on ajoute de l'eau, une partie du sel se décompose; si la concentration augmente, une portion du sel double se reproduit, de manière à rétablir toujours la composition primitive de la liqueur.

Ainsi, à 15 degrés, il existe une liqueur sans action chimique sur le sulfate double avec lequel on la met en contact. Si maintenant on fait varier la température, on trouve que la composition de cette liqueur limite varie, comme l'indiquent les nombres suivants, rapportés au litre. La durée au bout de laquelle la dissolution atteint sa composition définitive est variable, mais, en général, au bout de deux heures, cette composition ne change plus sensiblement,

Température.	$\text{SO}^2, \text{CaO},$	$\text{SO}^2, \text{KO}.$
—	—	—
Degrés.	gr.	gr.
0	1,428	12,4
15	1,400	26,0
32	1,360	37,6
46	1,360	44,4
50	1,290	46,5
62	1,290	51,3
67	1,200	53,6
81	1,200	57,6
100	1,200	64,4

La quantité de sulfate de potasse nécessaire pour que la décomposition du sel double n'ait plus lieu augmente donc avec la température. Il est à remarquer aussi que le poids de sulfate de potasse dissous reste toujours bien inférieur à celui que peut dissoudre à la même température un litre d'eau. D'après Gay-Lussac et Berzelius, la solubilité du sulfate de potasse croît sensiblement en raison directe de la température, et, en calculant d'après cela les poids de sulfate de potasse qui, aux températures ci-dessus, satureraient l'eau pure, on aurait, en les comparant aux précédents, les résultats qui suivent;

Température.	$\text{SO}^2, \text{KO}$	
	dans la liqueur.	dans l'eau pure.
—	—	—
Degrés.	gr.	gr.
0	12,4	83,8
15	26,0	109,3
32	37,6	139,4
46	44,4	163,7
50	46,5	170,7
62	51,3	191,8
67	53,6	200,5
81	57,6	225,1
100	64,4	258,5

Quant au sulfate de chaux, sa solubilité dans l'eau pure varie très peu entre zéro et 100 degrés et, si l'on néglige la faible quantité de sel double dissous, la

petite proportion de chaux que la liqueur renferme représente simplement la solubilité du sulfate de chaux dans des solutions de sulfate de potasse de plus en plus concentrées.

A chaque température correspond donc une valeur limite de concentration du liquide, à partir de laquelle la décomposition du sel double n'a plus lieu; cette limite, invariable quand la température est constante, s'élève et s'abaisse avec elle. Selon qu'une liqueur est au-dessous ou au-dessus du degré de concentration qui correspond à une température déterminée, le sel double se détruit donc ou se reforme, et, dans les deux cas, le phénomène s'arrête, dès que la liqueur atteint la composition limite qui correspond à la température considérée.

*Dissociation du sulfate double de potasse et de plomb.* — Ce composé s'obtient avec la plus grande facilité quand on fait bouillir du sulfate de plomb précipité, avec une dissolution de sulfate de potasse. Après ébullition l'on filtre, et le précipité séché présente la composition  $(\text{SO}^3\text{PbO}), (\text{SO}^3\text{KO})$ .

Ce sel double se produit également à froid, mais la réaction est plus lente. Il est décomposé par l'eau suivant les mêmes lois que les composés qui précèdent.

A toute température, il cède à l'eau un poids bien déterminé de sulfate de potasse, de telle sorte qu'une solution qui en contient une proportion moindre, le décompose jusqu'à ce qu'elle revienne à ce titre, tandis qu'une liqueur plus concentrée au contraire, mise en contact avec du sulfate de plomb à la température considérée, lui cède du sulfate de potasse pour former du sel double, jusqu'à ce qu'elle n'en renferme plus que la quantité qui mesure à cette température la dissociation de ce composé par l'eau. Cette proportion de sulfate de potasse, qui doit se trouver dans l'eau pour l'empêcher de décomposer le sulfate double, est faible, elle est par litre de 3<sup>re</sup>, 5 à 10 degrés, 4<sup>re</sup>, 9 à 15 degrés et 15<sup>re</sup>, 5 à 100 degrés.

*Dissociation du sulfate double d'ammoniaque et de plomb.* — Ce composé, tout à fait analogue au précédent, est comme lui décomposable par l'eau en suivant toujours les mêmes lois de dissociation. Les quantités de sulfate d'ammoniaque que l'eau doit renfermer pour ne pas décomposer le sel double sont : à 13 degrés, 78<sup>re</sup>, 9 par litre; à 70 degrés, 99<sup>re</sup>, 8.

#### Dissociation par des solutions salines.

On sait (p. 93, 216) que la dissociation sous l'influence de la chaleur s'effectue en donnant naissance à un composé gazeux dont la tension, à une température déterminée, ne dépend pas des gaz étrangers qui peuvent se trouver déjà dans l'enceinte où le dégagement s'effectue; de même, lorsqu'il s'agit de la dissociation sous l'influence de l'eau, la présence dans la liqueur d'un sel étranger sans action chimique sur celui qui se décompose ou sur ses éléments, ne modifie en rien le phénomène. Nous l'avons déjà constaté, par exemple, dans la décomposition du sulfate de mercure qui a lieu dans les dissolutions acides

comme dans l'eau pure. Il en est encore ainsi pour le sulfate double de potasse et de chaux, pourvu toutefois que la solution saline qui doit agir sur le sulfate de chaux en ait été préalablement saturée (cette précaution est indispensable, parce que les sels qui se prêtent à l'expérience, nitrates, chlorures, acétates, etc., alcalins, augmentent notablement la solubilité du sulfate de chaux). Ainsi, à 15 degrés par exemple, une solution de 20 grammes de chlorure de potassium dans un litre d'eau dissout 1<sup>er</sup>,495 de  $\text{SO}_3, \text{CaO}$  ; après dix jours de contact avec un excès de sulfate double, elle contient 1,500 de sulfate de chaux, et 25,8 de sulfate de potasse. Avec 100 grammes d'azotate de soude dans un litre d'eau, on dissout 6,38 de sulfate de chaux, et, après contact prolongé avec un excès de sel double, on trouve dans la liqueur 6,3 de sulfate de chaux et 25,7 de sulfate de potasse. De même, 180 grammes d'acétate de soude dans un litre d'eau dissolvent 6,64 de sulfate de chaux, et, après digestion sur le sel double, il y a 6,6 de sulfate de chaux et 25,9 de sulfate de potasse. Enfin, si la dissolution saline saturée de sulfate de chaux a été tout d'abord additionnée de 26 grammes par litre de sulfate de potasse, elle est, comme l'eau pure dans les mêmes circonstances, dépourvue de toute action chimique sur le composé.

Les composés doubles du sulfate de plomb avec les sulfates de potasse et d'ammoniaque se comportent d'une manière toute semblable. La présence dans l'eau, de sels dépourvus d'action sur le sulfate de potasse ou le sulfate d'ammoniaque, ne change rien à la décomposition. Il n'en serait évidemment pas de même, si les matières introduites pouvaient réagir, à la température de l'expérience, sur les éléments qui se séparent. Dans ce cas, le phénomène plus compliqué n'est plus une décomposition simple, et par suite il ne saurait obéir aux lois de ces décompositions.

#### Dissociation par des liquides autres que l'eau.

Nous avons vu comment s'effectue la décomposition d'un sel par l'eau pure, et nous venons de montrer que la présence d'un acide ou d'un sel étranger sans action sur le corps qui se décompose ou sur ses éléments, ne change rien à la décomposition ; en d'autres termes, dans ces conditions la dissociation a lieu de la même manière par l'eau et par les dissolutions acides ou salines. M. A. Ditté a établi encore qu'il en est toujours de même quel que soit le liquide décomposant.

*Dissociation de l'oxychlorure de calcium par les alcools. —* Alcool éthylique. — Prenons comme exemple l'un des sels que nous avons déjà étudiés, l'oxychlorure de calcium, afin de comparer la manière dont il se comporte avec l'eau ou avec d'autres liquides. Nous savons qu'à 10° par exemple, l'eau cesse de le décomposer dès qu'elle contient par litre 85 grammes environ de chlorure de calcium. Or, cet oxychlorure mis en contact avec de l'alcool absolu, est décomposé par ce liquide, du chlorure de calcium se dissout, et de la chaux se dépose, tant qu'à la température de 15° l'alcool ne renferme pas 130 grammes de chlorure par litre de liqueur. A partir de ce moment la dissolution n'agit plus sur l'oxychlorure, mais elle le dissout jusqu'à ce qu'elle en soit saturée. Si l'on

ajoute de la chaux, elle demeure sans influence; du chlorure de calcium, il se dissout simplement; mais l'addition d'alcool détermine immédiatement une décomposition nouvelle de l'oxychlorure, et celle-ci ne s'arrête qu'après la destruction totale de ce composé, ou, s'il est en excès, quand la composition de la liqueur a atteint par litre 130 grammes de chlorure de calcium.

Si prenant à 15° une solution alcoolique saturée de chlorure de calcium, on y introduit de la chaux vive, on voit la quantité de chlorure diminuer; la chaux en absorbe une partie avec laquelle elle se combine, jusqu'à ce que le poids de chlorure dissous dans un litre d'alcool soit redescendu à 130 grammes, puis la réaction s'arrête. On retrouve bien, on le voit, la même composition limite de la liqueur, soit qu'on décompose par l'alcool l'oxychlorure de calcium, soit qu'on traite par un excès de chaux vive une dissolution alcoolique saturée de chlorure de calcium.

La chaux, l'alcool, le chlorure et l'oxychlorure de calcium sont donc en équilibre relatif, dans une liqueur dont un litre renferme à 15°, 130 grammes de chlorure de calcium; si cette quantité diminue, l'alcool décompose l'oxychlorure jusqu'à ramener la liqueur à ce titre; si le chlorure de calcium augmente au contraire, la chaux le transforme en oxychlorure, de manière à n'en laisser par litre que 130 grammes à l'état de liberté.

**Alcool butylique.** — L'alcool butylique se comporte de même, soit qu'on décompose l'oxychlorure par ce liquide, soit qu'on introduise de la chaux en excès dans cet alcool chargé de chlorure de calcium. Dans le premier cas, la décomposition s'arrête dès qu'à 16° le liquide renferme par litre 54 grammes environ de chlorure de calcium; dans le second, la chaux transforme le chlorure de calcium en oxychlorure moins soluble, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus dans un litre de liqueur que 54 grammes de chlorure à l'état de liberté. La dissociation de l'oxychlorure de calcium par l'alcool butylique n'a donc plus lieu à 16° quand l'alcool renferme par litre 54 grammes de chlorure, il y a équilibre dans ces conditions entre les divers éléments que la liqueur renferme, et il en est de même à toute température.

**Alcool amylique.** — Avec l'alcool amylique tout se passe d'une façon identique. Ce liquide chargé de chlorure de calcium, et mélangé d'un excès de chaux, donne naissance à de l'oxychlorure, et la réaction s'arrête dès qu'il ne reste plus, à 16°, que 48 grammes environ de chlorure dans un litre d'alcool. A partir de ce moment la chaux en excès ne joue plus aucun rôle, les éléments en présence sont en équilibre, et l'alcool amylique renfermant, à 16°, 48 grammes de chlorure de calcium par litre, est incapable de décomposer l'oxychlorure de calcium. Vient-on à chauffer la liqueur, une nouvelle quantité de sel est détruite jusqu'à ce que la quantité de chlorure dissoute dans l'alcool, corresponde à l'état d'équilibre qui convient à cette nouvelle température.

**Alcool propylique.** — L'alcool propylique donne des résultats exactement analogues. Ajoutons enfin que d'autres sels, tels que le chlorure double de magnésium et de potassium, l'iodure double de cadmium et de potassium, etc.,

sont décomposés par l'alcool tout à fait de la même manière, et nous pouvons conclure que la dissociation des matières salines par voie de dissolution s'effectue suivant les mêmes lois, quelle que soit d'ailleurs la nature du dissolvant employé.

**Existence d'un maximum dans la dissociation par voie humide.**

M. A. Ditte l'a rencontré dans un composé qui prend naissance lorsqu'on fait agir le chlore, sur le chlorure de plomb mis en suspension dans de l'eau chargée d'acide chlorhydrique; on voit que le chlorure de plomb se dissout peu à peu; la liqueur se colore, devenant d'autant plus rouge qu'elle est plus concentrée, et à 12° elle arrive jusqu'à contenir 180 grammes de chlorure de plomb, par litre de liquide renfermant 290 grammes d'acide chlorhydrique. Il se produit dans ces conditions un chlorhydrate perchloruré de plomb destructible par l'eau, et qui se dissocie suivant les lois ordinaires en donnant du chlore et de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce que l'équilibre ait lieu entre les éléments mis en présence; il s'en forme d'autant plus que l'acide chlorhydrique est en proportion plus forte, et l'on arrive toujours à un certain état d'équilibre, qui, à une température donnée, dépend des proportions relatives des corps réagissants. Ce corps, qui prend également naissance dans l'action du bioxyde de plomb sur l'acide chlorhydrique, est d'autant plus stable dans une même liqueur que sa température est plus basse; ainsi, par exemple, un litre d'une dissolution contenant 190 grammes d'acide chlorhydrique, peut dissoudre à l'état de chlorhydrate perchloruré 175 grammes de chlorure de plomb à + 10°, et 312 à — 15°.

Lorsqu'on opère avec des dissolutions concentrées d'acide chlorhydrique, un phénomène tout nouveau se produit; on obtient bien encore du chlorhydrate perchloruré de plomb, mais à partir d'un certain degré de concentration, la quantité de chlorure de plomb dissous diminue graduellement au lieu d'augmenter à mesure que la proportion d'acide chlorhydrique s'accroît davantage; ainsi, tandis qu'une liqueur acide renfermant par litre 290 grammes d'acide chlorhydrique, dissout à 12°, sous l'influence d'un courant de chlore, 180 grammes de chlorure de plomb, elle n'en retient plus que 42 dans les mêmes conditions, lorsqu'elle est saturée d'acide chlorhydrique. Si, d'autre part, on fait passer simultanément du chlore et de l'acide chlorhydrique dans une liqueur contenant beaucoup de chlorhydrate perchloruré de plomb tout formé, on voit bientôt une vive effervescence de chlore se produire, en même temps de belles aiguilles de chlorure de plomb se déposent, et quand la liqueur est saturée d'acide chlorhydrique, elle ne retient plus par litre que 42 grammes de chlorure de plomb.

Ainsi donc, lorsqu'à une température donnée on fait agir du chlore sur une dissolution d'acide chlorhydrique tenant en suspension du chlorure de plomb, il se produit du chlorhydrate perchloruré de plomb, et il s'établit un état particulier d'équilibre. Ce composé est toujours dissocié, de telle manière que la liqueur renferme constamment de l'acide chlorhydrique et du chlore libre qui se dégage dès que sa proportion dépasse celle qui correspond au degré de dissociation du chlorhydrate dans les conditions de l'expérience. Les choses se passent ainsi tant que la liqueur ne renferme de l'acide chlorhydrique que sous la forme

d'hydrate stable, mais dès qu'elle contient de l'acide anhydre, comme la transformation des hydrates stables d'acide chlorhydrique en hydrates dissociables absorbe de la chaleur, ainsi que M. Berthelot l'a montré, la liqueur concentrée donne une réaction d'un autre ordre due à l'action de l'acide anhydre, de l'hydrate dissociable qu'elle renferme, et il s'établit un nouvel état d'équilibre; le chlorhydrate perchloruré se décompose à mesure que la quantité d'hydrate dissociable augmente, c'est-à-dire en même temps que la liqueur se concentre davantage.

En définitive, la décomposition du chlorhydrate perchloruré de plomb a lieu par l'eau dans une liqueur étendue, et par l'acide chlorhydrique dans une liqueur concentrée; à une température constante, sa dissociation, d'abord très considérable, diminue à mesure que l'on ajoute à la liqueur de l'acide chlorhydrique, elle passe par un *minimum*, puis elle croît de nouveau quand la proportion d'acide chlorhydrique dissous augmente davantage.

#### Comparaison de la dissociation par voie sèche et par voie humide.

En résumé, les expériences que nous venons de citer démontrent que lorsqu'il s'agit de la décomposition d'un sel par un liquide, il existe, pour chaque température, une liqueur de composition telle que, suivant qu'on en fait varier la concentration dans un sens ou dans l'autre, il y a décomposition ou reconstitution du sel considéré; quel que soit le point de départ, le sens du phénomène est toujours tel, que la liqueur revienne à cette composition limite.

Le degré limite de concentration paraît indépendant de la quantité de sel non décomposé que la liqueur renferme, de la proportion des éléments non dissous de ce sel qu'elle contient, et de la nature des substances acides ou salines qui peuvent s'y trouver, celles-ci n'ayant, bien entendu, aucune action chimique sur le sel ni sur ses éléments. Si ces substances ont quelque influence sur le phénomène, le nombre qui la mesure est du même ordre de grandeur que les erreurs d'expérience, et la sensibilité de la méthode d'observation n'est pas suffisante pour permettre d'évaluer ou même de constater cette influence.

1° En premier lieu, quand un sel, simple ou double, est décomposé par un liquide, sa décomposition s'effectue suivant des lois absolument analogues à celles de la dissociation des corps par la chaleur; elle rentre donc dans la catégorie des phénomènes de dissociation que M. Henri Sainte-Claire Deville a découverts, et les lois qu'il a formulées sont applicables, en remplaçant la *tension de dissociation de l'élément gazeux* qui se dégage, par le *poids de l'élément*, que le dissolvant enlève, et qui se répartit dans un volume déterminé de la liqueur. On ne sera pas surpris de cette analogie, si l'on se rappelle les résultats que l'on constate en comparant entre elles l'action de la chaleur et celle d'un dissolvant sur un même corps; si l'on réfléchit, par exemple, à ce fait, que la quantité de chaleur nécessaire pour produire un changement d'état est toujours la même, qu'il ait lieu par voie ignée ou par voie de dissolution. Si donc l'on compare entre elles l'action de la chaleur et celle d'un dissolvant, agissant tous deux sur un même composé, pour produire en lui une modification déterminée, on comprend comment les lois qui président à la séparation des éléments

sont tout à fait analogues, soit que cette décomposition s'effectue sous l'influence de la chaleur directement appliquée, soit qu'elle s'accomplisse à l'aide de chaleur indirectement mise en jeu par l'intermédiaire d'un dissolvant. Du reste, la tension de dissociation qu'acquiert, à une température donnée, un élément gazeux qui se dégage dans un espace vide, ou plein d'un gaz inerte, représente un poids constant de cet élément, uniformément réparti dans cet espace, ce qui correspond à un certain écartement de ses particules; de même, le degré de concentration qu'une liqueur, pure ou contenant un sel inerte, doit présenter pour ne plus enlever au sel décomposable celui de ses éléments qu'elle dissout, représente un poids constant de cet élément uniformément distribué dans un volume donné de l'atmosphère liquide qui enveloppe le sel considéré, et qui correspond, là encore, à un certain écartement de ses particules, quoique l'expression de *tension* ne puisse plus s'appliquer ici. D'un côté, le gaz se diffuse dans une atmosphère vide ou inerte jusqu'à ce que l'unité de volume de cette atmosphère en renferme un poids bien défini; de l'autre côté, l'élément que l'eau enlève au sel se diffuse dans une atmosphère liquide pure, qui correspond au vide, ou chargée d'un sel inerte, ce qui correspond à la présence d'un gaz étranger, jusqu'à ce que l'unité de volume de cette atmosphère liquide en renferme aussi un poids déterminé. Les deux phénomènes sont exactement comparables, ils présentent les mêmes phases, et s'offrent à nous comme deux formes différentes du même fait; on comprend donc que les mêmes règles puissent et doivent les régir.

L'analogie se poursuit plus loin encore. Les expériences de M. Debray sur la dissociation des sels hydratés ont établi qu'il est possible de distinguer à l'aide des tensions de dissociation, et de la manière dont elles varient, les différents composés que peuvent donner deux corps qui s'unissent suivant plusieurs proportions. Il en est de même lors de la dissociation par voie humide. Si, par exemple, on observe la décomposition du nitrate de bismuth par l'eau, on trouve que celle-ci s'enrichit d'abord en acide nitrique jusqu'à ce que, à une température donnée, elle ait atteint le degré de concentration auquel l'équilibre existe, et pour lequel la décomposition n'a plus lieu. En ajoutant des quantités d'eau de plus en plus grandes, on constate que la composition de la liqueur ne varie pas tant qu'il reste du sel non décomposé, mais quand il n'y en a plus, le titre en acide nitrique libre baisse peu à peu, à mesure que l'on ajoute de l'eau, puis atteint une valeur à partir de laquelle une nouvelle dilution de la liqueur ne change pas sa composition. On observe donc, par des additions d'eau successives, que la liqueur prend d'abord une composition fixe, qui n'est autre que le degré limite de concentration pour lequel la décomposition du nitrate de bismuth n'a plus lieu, puis le titre en acide libre s'abaisse, jusqu'à atteindre une nouvelle valeur qui demeure longtemps constante, et qui correspond à la décomposition du sous-nitrate. Ce n'est que lorsque celui-ci est entièrement décomposé, que le titre de la liqueur s'abaisse de nouveau par des additions d'eau nouvelles.

Les mêmes faits se produisent avec le chlorure d'antimoine : 1° composition fixe de la liqueur en acide chlorhydrique libre; elle correspond à la décomposition du sesquichlorure; 2° diminution progressive de la quantité d'acide chlorhydrique, puis, arrivée à une nouvelle composition fixe, qui correspond cette fois à la décomposition de l'oxychlorure d'antimoine.



Ainsi, de même que deux valeurs constantes et différentes de la tension de dissociation, séparées par un intervalle de pressions variables, indiquent que l'on passe d'un premier à un second composé défini, de même deux valeurs constantes et différentes de la concentration d'une liqueur, séparées par un intervalle de concentrations variables, indiquent aussi que l'on passe d'un premier à un second composé. Dans l'un et l'autre cas, on a dans la manière dont la décomposition s'effectue, une preuve certaine que l'on est en présence de composés définis, et un moyen de les reconnaître.

Enfin, au passage de la tension de dissociation par un maximum ou un minimum, correspond un phénomène analogue dans la dissociation par voie humide. De même que l'acide sélénhydrique, le sous-chlorure de silicium, etc., présentent à une certaine température plus de stabilité qu'aux températures inférieures ou supérieures, de même la formation du chlorhydrate perchloruré de plomb qui s'effectue dans des liqueurs chlorhydriques, présentant un certain degré de concentration, n'a plus lieu ou est plus difficile, quand on opère au sein de liqueurs moins riches en acide chlorhydrique, ou chargées d'une plus grande proportion de ce corps.

2° En second lieu, quand il s'agit des réactions inverses, le fait qui domine est l'établissement, entre les divers éléments mis en présence, d'un état particulier d'équilibre, stable dans les circonstances où l'on opère. Les différents corps que la liqueur renferme peuvent modifier les conditions de cet équilibre, mais il n'en subsiste pas moins; il vient limiter les actions possibles, et régler par suite l'ensemble de la réaction. Ici encore on trouve une complète analogie avec ce qui se produit par l'action de la chaleur directement appliquée; quand, par exemple, on décompose au rouge la vapeur d'eau par le chlore, ou l'acide chlorhydrique par l'oxygène, quatre corps sont en présence, deux réactions inverses l'une de l'autre peuvent se produire, et c'est l'établissement d'un état spécial d'équilibre, stable avec les conditions de l'expérience, mais variable avec elles, qui vient limiter chacune d'elles et régler l'ensemble du phénomène.

Enfin, les deux faits: dissociation par un liquide, et production d'un équilibre qui limite les réactions inverses, peuvent se produire ensemble dans un même dissolvant; mais en séparant ce qui revient à chacun d'eux, on arrive à se rendre compte de phénomènes très complexes. Des réactions qui par leur complication même semblaient devoir échapper à toute règle, se trouvent alors obéir à des lois simples, qui au premier abord leur paraissent parfaitement étrangères, et par cela même, elles concourent à établir d'une manière définitive l'importance et la généralité des lois que M. H. Sainte-Claire Deville a découvertes et formulées.

## BIBLIOGRAPHIE

- BAUDRIMONT. — Précipitation du chlorure d'antimoine par l'eau. *Comptes rendus*, XLII, 863.  
 BERTHELOT. — Notes sur la température de combustion. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XVIII, 1869; [5], XII, 303.  
 — Recherches sur le soufre. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XLIX, 312, 430, 477, 775.  
 BOUSSINGAULT. — Sur la décomposition du bioxyde de baryum dans le vide au rouge sombre. *Comptes rendus*, LXXXIV, 521.  
 BUNSEN. — Température des flammes de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XIV, 446; *Pogg. Ann.*, CXXXI, 161.

- GAILLETET. — De la dissociation des gaz dans les foyers métallurgiques. *Comptes rendus* LXII, 891.
- CLERMONT (DE) et FROMMEL. — De la dissociation des sulfures métalliques. *Comptes rendus*, LXXXVII, 330.
- DEBRAY. — Dissociation de l'oxyde rouge de mercure. *Comptes rendus*, LXXVII, 123.  
— Dissociation des sels hydratés. *Comptes rendus*, LXXIX, 890.  
— Sur les températures de combustion. *Traité de chimie*, 3<sup>e</sup> édition, t. I, p. 360.  
— Recherches sur la dissociation du carbonate de chaux. *Comptes rendus*, LXIV, 603.  
— Sur un nouveau produit d'oxydation du plomb et quelques phénomènes de dissociation. *Comptes rendus*, LXXXVI, 513.
- DIBBITTS. — Dissociation des sels ammoniacaux en solution aqueuse. *Zeitschrift Analyt. Chem.* XII, 395. *Bulletin de la Soc. chim. de Paris*, XXIII, p. 458.
- DITTE (A.). — Action des hydracides sur l'acide sélénieux. *Comptes rendus*, LXXXIII, 56, 223.  
— Action des hydracides sur les sulfates de mercure. *Comptes rendus*, LXXXIX, 794.  
— Dissociation de quelques sels par l'eau. *Comptes rendus*, LXXIX, 915, 950, 1254.  
— Dissociation de l'acide iodique hydraté. *Comptes rendus*, 21 mars 1870; *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XXI, 5.  
— Sur la volatilisation apparente du sélénium et du tellure et la dissociation de leurs combinaisons hydrogénées. *Ann. scient. de l'École normale sup.*, [2], 1, 293.  
— Recherches relatives à la décomposition des sels métalliques sous l'influence de l'eau. *Ann. scient. de l'École normale sup.*, mars 1876.  
— Études de quelques réactions inverses qui s'accomplissent en présence de l'eau. *Ann. de chim. et de phys.*, [5] XIV, 1878.  
— Dissociation des sels, par des liquides autres que l'eau. *Comptes rendus*, XCI, 256.  
— Action du chlore et de l'acide chlorhydrique sur le chlorure de plomb. *Comptes rendus*, XCI, 765.
- DRIGN. — Dilatabilité des liquides volatils. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], LVI, 1.
- ENGEL et MOITESSIER. — Dissociation de l'hydrate de chloral. *Comptes rendus*, LXXXVI, 971; LXXXVIII, 225.  
— Dissociation du sulfure ammoniac. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 1201, 1353.
- FAYRE et VALSON. — Recherches sur la dissociation cristalline. *Comptes rendus*, LXXIV, 1167.
- FIZEAU. — Sur la dilatation des solides par la chaleur. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], VIII, 335.  
— Sur la dilatation des cristaux. *Comptes rendus*, LXII, 1101, 1133, 1866; LXIV.
- FRANKLAND. — Combustion de l'hydrogène et de l'oxyde de carbone dans l'oxygène sous une haute pression. *Comptes rendus*, LXVII, 736.  
— Influence de la pression sur l'éclat des flammes. *Comptes rendus*, LXVIII, 736.
- GAUTIER. — Décomposition des bicarbonates alcalins humides ou secs, sous l'influence de la chaleur et du vide. *Comptes rendus*, LXXXIII, 275.
- GAY-LUSSAC. — Décomposition du carbonate de chaux par la chaleur. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], LXIII, 219.
- HAUTEFEUILLE. — Action de l'acide chlorhydrique sec sur l'iode d'argent, et de l'acide iodhydrique sur le chlorure d'argent. *Comptes rendus*, LXIV, 704.  
— Action de la chaleur sur l'acide iodhydrique. *Comptes rendus*, LXIV, 608.
- HINN. — Théorie mécanique de la chaleur. 1<sup>re</sup> part., p. 306, 314.
- ISAMBERT. — Recherches sur la dissociation de certains chlorures ammoniacaux. *Ann. scient. de l'École normale sup.*, juin 1868.  
— Dissociation du carbonate de baryte. *Comptes rendus*, LXXXVI, 332.  
— Dissociation de l'hydrate de chlore. *Comptes rendus*, LXXXVI, 481.  
— Étude du chlorure de soufre. *Comptes rendus*, LXXXVI, 661.  
— Sur les combinaisons du gaz ammoniac avec le chlorure et l'iode de palladium. *Comptes rendus*, XCI, 768.
- KOPP (HERMANN). — Dilatation de quelques liquides. *Ann. der Chemie und Pharmacie*, XCVIII, 367.
- LAMY. — Sur un nouveau pyromètre à marbre. *Comptes rendus*, LXIX, 347.
- LEMOINE. — Équilibres chimiques entre l'hydrogène et l'iodure gazeux. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], XII, 145.
- LOUGVININE. — Densités et dilatations de la benzine et de ses homologues. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XI, 453.
- PESLIN. — Sur les lois des tensions de dissociation des composés chimiques. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XXIV, 208.
- PIERRE (Is.). — Dilatation des liquides. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], V, XV, XIX, XX, XXI, XXXI, XXXIII.

- REGNAULT. — Action de l'argent sur la vapeur d'eau. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], LXII, 367.
- ROSE (H.). — Influence de l'eau dans les décompositions chimiques. *Pogg. Ann.*, LXXXV, 107; LXXXVI, 465, LXXXVII, 470, 587.
- ROSSETTI. — Maximum de dilatation de l'eau distillée. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], X, 461; *Atti de l'Istituto veneto*. [3], XIII.
- SAINTE-CLAIRE DEVILLE (H.). — De la dissociation ou décomposition spontanée des corps sous l'influence de la chaleur. *Comptes rendus*, XLV, 857.
- Sur les phénomènes de la dissociation de l'eau. *Comptes rendus*, LVI, 195, 322.
- Sur la dissociation de l'acide carbonique et les densités de vapeurs. *Comptes rendus*, LVI, 729.
- Dissociation de l'oxyde de carbone. *Comptes rendus*, LIX, 873.
- Dissociation de l'oxyde de carbone, de l'acide carbonique, de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfureux, et de l'ammoniaque. *Comptes rendus*, LX, 317.
- Du phénomène de la dissociation dans les flammes homogènes. *Comptes rendus*, LX, 884.
- Sur la température des flammes et ses relations avec la pression. *Comptes rendus*, LXVII, 1089.
- Nouvelles recherches sur la dissociation. *Comptes rendus*, LXIV, 66.
- Action de la litharge sur la vapeur d'eau. *Comptes rendus*, XLV, 857.
- Sur la cristallisation de l'oxyde de zinc. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XLIII, 477.
- Méthode générale pour faire cristalliser les oxydes. *Comptes rendus*, LIII, 161, 199; LII, 1284.
- *Leçons sur la dissociation, professées devant la Société chimique de Paris en 1864* (Hachette).
- SAINT-CLAIRE DEVILLE (H.) et DEBRAY. — Dissociation des oxydes de la famille du platine. *Comptes rendus*, LXXXVII, 441.
- SAINT-CLAIRE DEVILLE (H.) et TROOST. — Production des sulfures de zinc et de cadmium cristallisés. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], V, 118.
- SECCHI (P.). — *L'unité des forces physiques* (chap. V et chap. XIII).
- SEELHEIM. — Sur la volatilité du platine dans un courant de chlore. *Deutsche Chemische Gesellschaft*, XII, 2006.
- TROOST. — Sur de nouvelles combinaisons de l'acide chlorhydrique avec l'ammoniaque. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 578.
- Dissociation de l'hydrate de chloral. *Comptes rendus*, LXXXVI, 1021.
- TROOST et HAUTEFEUILLE. — Des combinaisons de l'hydrogène avec les métaux. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], II, , 1874.
- Sur la volatilisation apparente du silicium et du bore. *Comptes rendus*, LXXXIII, 443 et 563.
- URBAIN. — Dissociation du bicarbonate de soude à 100°. *Comptes rendus*, LXXXIII, 543.
- VICAIRE. — Mémoire sur la température des flammes et la dissociation. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XIX, 118.
- WIEDEMANN. — Dissociation des sulfates hydratés du groupe magnésien. *Pogg. Ann.*, jubelband 1874, 474.

## CHAPITRE IV

### ACTION DE L'ÉLECTRICITÉ SUR LES CORPS

#### § 31. — DIFFÉRENTS MODES D'ACTION DE L'ÉLECTRICITÉ.

**Formes de la décharge électrique.** — L'électricité agit sur les corps de deux manières bien distinctes, selon qu'on en emploie un flux continu, c'est-à-dire un courant, ou bien qu'on se sert d'une série d'étincelles plus ou moins rapprochées; ces dernières, en effet, joignent à la propriété électrique proprement dite, une température très élevée. La décharge peut encore s'effectuer de manière à donner naissance seulement à une lueur faible toute particulière qui n'est accompagnée d'aucun bruit ni d'aucun dégagement sensible de chaleur; il se produit alors une sorte de lueur phosphorescente, dont la couleur dépend des gaz ou des vapeurs au milieu desquels elle prend naissance. Ces lueurs phosphorescentes, invisibles au grand jour, et qui illuminent habituellement les gaz placés dans l'espace annulaire compris entre deux tubes de verre concentriques, présentent lorsqu'on les examine avec soin dans l'obscurité, les caractères de la pluie de feu telle qu'on l'observe entre deux lames de verre parallèles, dont les faces extérieures, couvertes de feuilles d'étain, sont en relation avec les pôles d'une bobine d'induction.

MM. Hautefeuille et Chappuis ont montré que la décharge entre deux tubes n'a pas l'aspect d'une nappe lumineuse homogène. Les décharges successives et multiples se font sous la forme de petits cylindres lumineux, raccordés à de petites nappes phosphorescentes dont les contours sont circulaires sur les deux tubes, de sorte que lorsque ceux-ci ont le même axe, le tube central semble hérissé à sa surface extérieure de traits lumineux réguliers et équidistants, terminés à l'autre tube.

Si les deux cylindres ne sont pas concentriques, la décharge ne se fait qu'entre les parois les plus voisines, et, vu sur la tranche, l'espace intermédiaire semble traversé par une averse de feu. Si le gaz contenu dans l'espace annulaire est raréfié, on peut constater plus aisément que chaque trait lumineux est renflé à ses deux extrémités, et aux basses pressions les gouttes lumineuses au lieu de ce dessiner sur un fond noir, semblent noyées dans un brouillard violet, en même temps que les contours perdent de leur netteté. Quand la pression se réduit à quelques millimètres, l'illumination générale masque presque complètement la pluie de feu, et les gouttes semblent fondues dans le brouillard.

MM. Hautefeuille et Chappuis ont observé ces apparences avec le fluorure de silicium, l'azote, l'hydrogène, l'oxygène, l'acide carbonique, le chlore. Les phéno-

mêmes varient dans ces différents gaz selon leur nature et leur pression ; quand celle-ci est forte et la résistance du milieu considérable, comme c'est le cas avec le chlore sous la pression ordinaire, on n'observe qu'un petit nombre de traits lumineux avec des aigrettes brillantes qui serpentent à la surface des parois des tubes de verre, pour réunir entre eux les traits successifs ; la décharge est alors très semblable à une étincelle ordinaire. Quand la pression est faible ou la résistance moindre comme avec l'oxygène, le gaz devient phosphorescent, mais, dans l'obscurité complète et en s'aidant d'une loupe, on distingue encore les traits de feu. D'une manière générale, on passe de la pluie de feu à l'étincelle quand la pression augmente, de la pluie de feu à l'effluve quand la pression diminue.

Ces décharges ne sont silencieuses qu'à faible pression ; hors ce cas, la pluie de feu s'accompagne d'un crépitement d'autant plus facile à distinguer, que la nappe lumineuse se divise en traits de feu plus nettement limités. La lueur manque quelquefois d'une manière totale, la décharge prend alors le nom de *décharge silencieuse*, [de *décharge obscure* ou d'*effluve* ; elle se produit, dans ce cas encore, entre deux surfaces mauvaises conductrices, et l'un des moyens de l'obtenir consiste à la provoquer à travers deux surfaces de verre communiquant l'une avec le pôle positif, l'autre avec le pôle négatif d'une bobine fortement chargée. Les phénomènes que l'on observe sous l'action de l'effluve sont tout à fait analogues, comme nous le verrons plus loin, à ceux qui prennent naissance sous l'influence de l'électricité atmosphérique.

### § 32. — ACTIONS CHIMIQUES DES COURANTS.

**Décompositions.** — Les actions chimiques produites par les courants sont principalement des décompositions. Une première condition, pour qu'elles puissent avoir lieu, est que le courant que l'on emploie soit capable de se propager à travers le corps qu'on soumet à son action, c'est-à-dire que la résistance de ce corps ne soit pas trop grande ; plus il sera mauvais conducteur, plus le courant devra avoir une forte tension pour provoquer une décomposition.

**Corps binaires.** — Les corps binaires, tels que l'eau et les oxydes alcalins, se séparent en leurs éléments, de telle sorte que le métal se rende au pôle négatif. C'est ainsi que la décomposition de la potasse, réalisée par Davy à l'aide d'une pile de 250 éléments, conduisit à la découverte du potassium et à celle des métaux alcalins ; de même, Berzelius et de Pontin, traitant le sel ammoniac par la pile, isolèrent, pour la première fois, l'amalgame d'ammonium. Les composés binaires des métaux, les hydracides, sont décomposés, le métal s'en allant au pôle négatif. Quant aux acides oxygénés, ils se dédoublent de telle façon que leur oxygène se porte au pôle positif, tandis que le corps qui lui est combiné, tel que le soufre, le phosphore, etc., se dépose sur l'électrode négative. De là la distinction des corps en *électro-positifs* et *électro-négatifs*, distinction tout à fait relative du reste, un même élément pouvant être tantôt électro-positif, tantôt électro-négatif, suivant la nature de celui auquel il est associé dans la combinaison qu'on décompose.

**Sels oxygénés.** — Les sels oxygénés se divisent en deux catégories : les uns,

tels que le sulfate de cuivre, sont décomposés de telle manière que le métal se rende au pôle négatif, et le groupe formé par l'acide et l'oxygène uni au métal, ( $\text{SO}^3, \text{O}$  ou  $\text{SO}^4$ ), au pôle positif, où il peut dissoudre une électrode soluble; ce phénomène a donné naissance à tous les procédés de galvanoplastie. Les autres, dont la base est formée par un métal capable de décomposer l'eau à froid, donnent lieu à une action secondaire : c'est ainsi que le sulfate de potasse est bien décomposé en potassium, qui va au pôle négatif, et en groupe  $\text{SO}^4$ , qui va au pôle positif; mais le métal isolé décompose l'eau de la liqueur au sein de laquelle il prend naissance, donne de la potasse et dégage de l'hydrogène. Ainsi, dans ce cas, il y a au pôle positif dégagement d'oxygène et transport d'un acide, ce qui est normal; au pôle négatif dégagement d'hydrogène et transport d'une base, ce qui ne l'est plus, mais on se rend compte aisément de ce qui se passe. On reconnaît d'ailleurs que c'est bien du potassium qui se rend au pôle négatif, et qu'il ne disparaît que par suite d'une action secondaire, en formant ce pôle d'une masse de mercure dans laquelle plonge le fil conducteur de la pile. Une partie du potassium formé s'amalgame, échappe à l'action secondaire et peut être retrouvée. Si, du reste, la décomposition ne s'effectue pas en présence de l'eau, c'est-à-dire si l'action secondaire ne peut pas se produire, on retrouve bien un métal au pôle négatif; c'est ainsi, par exemple, que M. Troost est arrivé à préparer de grandes quantités de lithium, en décomposant son chlorure fondu à l'aide d'un courant. Si le métal qui entre dans le sel considéré est capable de former plusieurs oxydes, on peut trouver au pôle positif un oxyde plus oxygéné que celui qui entre dans la constitution du sel; c'est qu'alors l'oxygène qui se rend à ce pôle, oxyde une partie de la base du sel dissous, au lieu de se dégager. Dans l'électrolyse de l'azotate d'argent, par exemple, il ne se dégage qu'une partie de l'oxygène, mais on trouve le pôle positif revêtu d'une couche de bioxyde d'argent; de même, dans la décomposition de l'acétate de plomb, on obtient un enduit brun de bioxyde  $\text{PbO}^2$ .

D'une manière générale, on peut dire que toutes les causes qui augmentent la conductibilité d'un corps favorisent sa décomposition électrolytique; ainsi la chaleur, par exemple, en accroissant le pouvoir conducteur de l'eau et des dissolutions salines, les rend plus aisément décomposables.

#### Lois des décompositions électro-chimiques.

Ces lois qui ont été découvertes par Faraday, généralisées et confirmées par de nombreux physiciens, tels que Matteucci, Becquerel, Daniell, etc., sont les suivantes :

I. — *L'action décomposante d'un courant est la même dans toutes ses parties.* — On peut le vérifier en plaçant dans un même courant une série de voltmètres à eau; au bout d'un certain temps, on trouve dans chacun d'eux la même quantité de gaz séparés.

On en tire comme conséquence que deux courants dont l'intensité mesurée au galvanomètre est la même, ont aussi tous deux la même action chimique; on le vérifie de la même façon à l'aide d'un électrolyte quelconque.

II. — *La quantité de substance décomposée en un temps donné, est propor-*

tionnelle à la quantité d'électricité qui la traverse pendant ce temps. — On le vérifie en plaçant dans le circuit d'un courant un voltamètre A (fig. 54), puis, au sortir de ce voltamètre, on établit une dérivation, de sorte que les deux fractions  $\alpha B\beta$ ,  $\alpha B'\beta$ , soient traversées par des courants égaux entre eux, et d'intensité moitié moindre que celui qui traverse le fil avant  $\alpha$  ou après  $\beta$ .

Au bout d'un temps donné, on trouve en B et B' des quantités de l'électrolyte décomposé égales entre elles, et à la moitié de ce qui a été décomposé en A. De plus, et dans tous les cas, la somme des quantités séparées en B et en B' est égale à ce qui est séparé en A, même quand les quantités trouvées en B et en B' sont différentes l'une de l'autre, ce qui dépend de la résistance des voltamètres.

III. — La quantité de substance décomposée par un courant, est proportionnelle à l'intensité du courant, mesurée au galvanomètre. — Pour établir cette loi, il suffit de prouver, d'après la précédente, que la déviation du galvano-

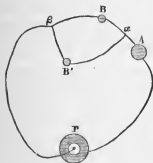


FIG. 54.

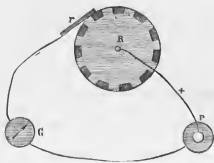


FIG. 55.

mètre est proportionnelle à la quantité d'électricité qui passe. M. Pouillet y est arrivé au moyen de roues dentées métalliques R (fig. 55), dont les intervalles sont remplis par un corps mauvais conducteur, et que l'on interpose dans le circuit. Ainsi, le courant arrive par l'axe métallique R de la roue, la traverse et en sort par un ressort  $r$ . La roue tournant d'un mouvement uniforme, le courant passe toutes les fois que le ressort touche une dent métallique, s'interrompt chaque fois qu'il s'appuie sur une partie non conductrice, et, si l'on se sert d'un courant d'intensité constante, la quantité d'électricité qui passe en un temps donné, sera évidemment proportionnelle au rapport qui existe entre la durée des passages et celle des interruptions. Or, la roue étant au repos et le ressort sur une dent, le galvanomètre indique une certaine intensité; si, alors, on fait tourner la roue, que les dents et les intervalles soient égaux en nombre et en étendue, il passera, dans le même temps, moitié moins d'électricité que si la roue était pleine; comme le galvanomètre indique une intensité moitié moindre, la loi se trouve vérifiée. Cela montre, de plus, que l'intensité d'un courant pourra se mesurer à volonté, à l'aide d'un galvanomètre ou avec un voltamètre, et si l'on sait combien il se dégage de centimètres cubes d'hydrogène dans le voltamètre en une seconde, pour une déviation donnée de l'aiguille du galvanomètre, on passera

avec facilité des indications fournies par l'un des instruments, à celles qui seraient données par l'autre.

IV. — Loi de Faraday. — *Quand un même courant traverse successivement plusieurs électrolytes, les poids des éléments séparés de chacun d'eux sont entre eux comme leurs équivalents chimiques.* — Faraday a vérifié cette loi sur un grand nombre de composés binaires, tels que oxydes, chlorures, etc., de la formule MN. Ainsi, en plaçant dans un même circuit des voltamètres contenant de l'eau, de l'acide chlorhydrique, etc., on trouve au pôle négatif les mêmes quantités d'hydrogène, et au pôle positif des quantités d'oxygène, de chlore, etc., rigoureusement proportionnelles à leurs équivalents; égales à ces équivalents, s'il s'est dégagé 1 gramme d'hydrogène au pôle négatif.

M. Matteucci a vérifié la loi sur les sels neutres à base de protoxydes et en dissolution. En plaçant, par exemple, des solutions de sulfate de cuivre, nitrate d'argent, acétate de plomb, dans des vases différents, et réunissant les liquides par des arcs de platine qui y plongent, puis faisant traverser le système de ces vases par un courant dans le circuit duquel on interpose aussi un voltamètre à eau, on trouve des métaux déposés sur les laines de platine, de l'hydrogène dans le voltamètre, et l'on constate que les poids de ces substances sont entre eux comme leurs équivalents chimiques.

La même vérification a été faite en éliminant complètement le rôle de l'eau et opérant sur des sels anhydres maintenus en fusion dans des tubes de verre dont le fond est traversé par un fil de platine qui amène le courant, tandis qu'un deuxième fil, qui joue le rôle de pôle négatif, plonge dans la matière fondue; on recueille dans chaque tube une petite masse de métal, dont on peut facilement comparer le poids à celui de l'hydrogène dégagé pendant le même temps, dans le voltamètre.

Si l'électrolyte est un mélange de sels oxygénés ou de composés binaires, tel que les deux matières mélangées soient décomposées en même temps, on constate que, pour un équivalent d'hydrogène dégagé dans le voltamètre, les deux éléments qui se déposent au pôle négatif sont en quantités déterminées et différentes, mais si le poids de l'une des substances déposées est une fraction  $\frac{a}{n}$  de son équivalent, le poids de la seconde, qui s'est séparée en même temps sur le même pôle, sera  $\frac{n-a}{n}$  du sien. En d'autres termes, la somme des poids des éléments déposés au pôle négatif est équivalente, chimiquement, au poids d'un de ces éléments qui se serait déposé seul, s'il était soumis à l'action du même courant, c'est-à-dire, en définitive, que le travail chimique du courant reste le même.

Le cas où le métal qui entre dans le sel décompose l'eau à froid a été examiné surtout par Daniell; il a établi que, pour un équivalent de sel décomposé, il y a aussi un équivalent d'eau séparé en ses éléments, de telle sorte que le courant qui, dans un voltamètre à eau, décompose un équivalent d'eau, semble accomplir, dans celui qui renferme un sel alcalin, un travail chimique double, puisque, outre un équivalent de base et un équivalent d'acide qu'on retrouve aux deux pôles dans ce voltamètre, on y rencontre aussi un équivalent d'hydro-



gène et un équivalent d'oxygène ; mais les actions secondaires rendent compte de cette anomalie apparente ; en réalité, le courant ne fait que la moitié de l'action, l'autre moitié reconnaît pour cause une action chimique secondaire.

Les quatre lois que nous venons d'examiner définissent l'action du courant en tant qu'elle est représentée par une action chimique déterminée. On appelle *équivalent d'électricité* la quantité capable de décomposer un équivalent d'eau ou de dégager un équivalent d'hydrogène. On voit que le voltamètre fournit, quel que soit l'électrolyte qu'il renferme, le moyen d'évaluer le nombre d'équivalents d'électricité qui traversent un appareil.

V. — *Le travail chimique intérieur qui engendre l'électricité dans chaque élément de pile, est équivalent au travail chimique produit en un point quelconque du circuit extérieur* (en admettant qu'il n'y a d'action chimique dans la pile que quand le circuit est fermé). — Les piles à gaz fournissent une démonstration de cette loi. En effet, Grove a montré qu'il y a toujours un équivalent d'eau formé dans chaque couple, pour un équivalent de ce liquide décomposé par le courant que fournit cette pile. Dès 1834, Faraday avait reconnu qu'avec une pile d'un seul élément, il faut dissoudre dans cet élément un équivalent de zinc, pour obtenir la quantité d'électricité nécessaire à la décomposition d'un équivalent d'eau ; Matteucci a vérifié le fait sur les couples d'une pile de plusieurs éléments, et Despretz sur les piles de Bunsen et de Daniell. La quantité d'hydrogène correspondant au poids de zinc dissous s'est toujours trouvée égale à celle du voltamètre.

L'égalité du travail chimique, dans chaque couple et dans le fil conducteur, montre que, pour décomposer un équivalent d'un électrolyte, il faut dissoudre, dans chaque élément de la pile, un équivalent de zinc ; en d'autres termes, il faut consommer, dans chaque élément de la pile, un équivalent de métal pour obtenir un équivalent d'électricité. Donc, pour produire un travail chimique extérieur constant, on dépensera, si l'on emploie 4 couples, 4 fois plus de zinc qu'avec un seul, et par suite, la quantité d'électricité qui traverse le fil extérieur ne dépend pas du nombre des couples si la résistance extérieure est sensiblement nulle ; comme, d'autre part, Despretz a démontré que, toutes choses égales d'ailleurs, cette quantité d'électricité est sensiblement proportionnelle à l'étendue des surfaces attaquées, on a intérêt, pour produire une électrolyse, à prendre un petit nombre de couples suffisant cependant pour vaincre la résistance du corps à décomposer, et à leur donner une grande surface. Plus cette résistance sera grande, moins il passera d'électricité dans le circuit, plus l'électrolyse sera lente (on l'accélérerait en augmentant le nombre des couples), mais moins il y aura de zinc dissous dans chaque couple, la quantité de ce métal qui se dissout devant toujours être chimiquement équivalente à celle de la substance décomposée.

VI. — Loi de M. E. Becquerel. — Faraday pensait que les composés formés à équivalents égaux (de formule MN) étaient seuls capables de s'électrolyser. M. Becquerel a montré que les combinaisons telles que le sesquichlorure d'antimoine  $\text{Sb}^2 \text{Cl}^3$  peuvent éprouver une décomposition du même ordre ; il opérait sur des dissolutions saturées, de manière à éviter la décomposition du dissolvant,

et mesurait à l'aide d'un voltamètre à eau la quantité d'électricité mise en jeu. Au lieu de déterminer, comme Faraday, la quantité de substance que chaque équivalent d'électricité décompose, au moyen de l'élément électro-positif, il le fait à l'aide de l'élément électro-négatif, ce qui le conduit à énoncer la loi de la manière suivante :

*Dans un composé binaire, pour un équivalent d'électricité qui passe, il y a un équivalent de l'élément électro-négatif déposé au pôle positif.* — Cela étant, quand on connaît la composition de l'électrolyte, on en déduit facilement la quantité de métal déposée au pôle négatif; ainsi, par exemple, s'il s'agit du sesquichlorure d'antimoine, un équivalent d'électricité dégage au pôle positif un équivalent de chlore, et, par suite, au pôle négatif  $2/3$  d'équivalent d'antimoine. Les expériences ont porté sur le sesquichlorure d'antimoine  $Sb^3Cl^3$ , le pentachlorure  $Sb^5Cl^5$ , le perchlorure de fer  $Fe^3Cl^3$ , le sous-chlorure de cuivre  $Cu^2Cl$ , etc.

Cette loi s'étend aux sels neutres ainsi qu'à ceux dont la base n'est pas un protoxyde, et à ceux qui contiennent plus d'un équivalent de base pour un d'acide. Il suffit, pour l'appliquer, de considérer les sels comme des composés binaires résultant de la combinaison du métal avec un radical complexe. Ainsi, par exemple,  $SO^3KO$  sera considéré comme  $SO^3K$ ;  $S^2O^5$ ,  $CuO$  sera considéré comme  $S^2O^6Cu$ , etc., l'eau oxygénée sera assimilée à un sel, dont l'oxygène serait l'acide et l'eau la base, etc.

La loi, ainsi énoncée, présente l'avantage de s'appliquer à tous les composés considérés par Faraday, et, de plus, aux substances qui contiennent plus de deux équivalents de leurs éléments. L'énoncé de Faraday est en défaut dans le cas de ces dernières, tandis que celui de M. Becquerel représente de la manière la plus complète la façon dont s'accomplissent les décompositions électro-chimiques.

La vérification de ces lois exige des précautions nombreuses; il faut éviter les actions secondaires, comme la décomposition de l'eau par un métal alcalin, le dépôt d'un protochlorure au pôle négatif dans la décomposition des perchlorures, dépôt qui rend trop faible le poids du métal séparé; la solubilité des électrodes, etc.; enfin, tous les phénomènes qui ont pour cause la condensation des gaz sur ces électrodes, quand celles-ci sont constituées par un métal inattaquable. C'est ainsi, par exemple, que les quantités de gaz recueillies dans divers voltamètres placés sur un même circuit, sont d'autant plus faibles que les surfaces des électrodes de platine sont plus grandes. Ce phénomène tient, en partie, à ce que l'oxygène est absorbé par l'eau pour former de l'eau oxygénée, et cela en quantité d'autant plus considérable que l'électrode positive a une surface plus étendue. Il arrive aussi que la quantité totale d'oxygène et d'hydrogène séparés peut être diminuée, soit parce qu'ils se recombinent après s'être dissous dans le liquide, soit parce que l'eau oxygénée qui s'est formée absorbe une certaine quantité d'hydrogène pour repasser à l'état d'eau. Ainsi, en exagérant les causes d'erreur, M. Jamain a montré qu'en prenant pour électrode négative une lame de platine de 15 centimètres carrés, et pour électrode positive un fil très fin de ce métal, il se dégage sur ce dernier 9 centimètres cubes d'oxygène et sur la lame négative 5 seulement d'hydrogène, au lieu de 18 qu'on y devrait trouver; en renversant le courant, on ne recueille plus sur la lame qu'un cen-

timètre cube d'oxygène, tandis qu'il s'en dégage 9,3 d'hydrogène sur le fil fin devenu négatif.

Il est donc nécessaire pour obtenir avec les voltamètres des résultats exacts, 1° de prendre comme électrodes, des fils fins de platine recouverts à leur partie inférieure d'une couche isolante pour éviter la recombinaison des gaz à la surface du métal; 2° de ne recueillir que l'hydrogène, moins sujet à être absorbé; 3° d'opérer à une température relativement élevée, pour empêcher la formation du bioxyde d'hydrogène; 4° de n'employer dans le voltamètre qui sert aux mesures que de l'eau faiblement acidulée.

### § 33. — ACTION DE L'ÉTINCELLE.

L'étincelle peut produire des combinaisons, des décompositions ou des transformations allotropiques. D'une manière générale, chaque étincelle n'agit que sur une très faible quantité de la matière soumise à son action, mais quand on en fait jaillir une série continue, le système tend vers un état final bien défini, qui est précisément l'état d'équilibre produit sur le trajet même de chaque étincelle.

Une étincelle qui, par la propriété électrique même, développe sur son passage un certain état d'équilibre, chauffe en outre les portions situées sur son trajet, et si l'élévation de température est suffisante, elle pourra provoquer à son tour une nouvelle réaction sur les parties voisines; si cette dernière dégage une quantité notable de chaleur et qu'elle s'effectue très vite, elle provoquera l'échauffement des régions avoisinantes, l'action se propagera rapidement de proche en proche, et l'on aura une explosion. Celle-ci peut donc être produite par une seule étincelle, mais il faut bien observer que les effets directs de cette dernière s'effacent devant les effets secondaires dus à l'élévation de température qu'elle a développée autour d'elle. Dans ce cas, si l'on ajoute au mélange un gaz inerte qui le rende inexplosible, une seule décharge ne l'enflammera plus, mais une série continue d'étincelles provoquera une certaine réaction qui alors sera due à l'action directe de l'électricité.

La présence d'un gaz inerte empêche en effet l'inflammation de se produire sous l'influence de la chaleur. De Humbolt et Gay-Lussac ont reconnu que, dans un mélange d'oxygène et d'hydrogène où le premier est en excès, il n'y a plus inflammation quand le volume du mélange détonant est moins des  $\frac{3}{17}$  du volume total; la combustion est incomplète tant que le volume de l'oxygène dépasse neuf fois celui de l'hydrogène; si celui-ci domine, il en faut une bien plus grande quantité pour rendre le mélange incombustible. Du reste, les limites d'explosibilité varient avec les diamètres des eudiomètres qu'on emploie, et avec l'énergie des étincelles. On conçoit, en effet, que si la masse de gaz dans laquelle la combinaison commence occupe un espace très restreint, il pourra y avoir une quantité de chaleur dégagée trop petite pour échauffer les couches voisines jusqu'à leur température de combinaison, et celle-ci n'aura pas lieu. La pression de la masse gazeuse joue, elle aussi, dans le phénomène, un rôle considérable: ainsi, par exemple, Grotthus a démontré qu'un mélange de chlore et d'hydro-

gène cesse de détoner quand sa pression est réduite à  $\frac{1}{6}$  de la pression atmosphérique; un mélange d'oxygène et d'hydrogène quand la sienne est descendue à  $\frac{1}{16}$  de l'atmosphère.

#### Dissociation sous l'influence de l'étincelle.

Lorsqu'elle produit des actions chimiques, l'étincelle agit, au moins dans certaines circonstances, surtout par la chaleur énorme qu'elle développe, et lorsque la décomposition d'un corps sous son influence n'est pas toujours suivie d'une combinaison nouvelle des éléments séparés, cela peut tenir à ce que ceux-ci se trouvent immédiatement répartis dans un milieu relativement très froid et en mouvement. La quantité de gaz qui est portée à une très haute température au moment de la décharge est excessivement petite, à cause de la faible dimension de l'étincelle comparée à la masse gazeuse ambiante, la température de cette dernière ne varie pas d'une manière appréciable, et dans ces conditions, on peut reproduire avec l'étincelle des phénomènes tout à fait analogues à ceux que M. H. Sainte-Claire Deville a obtenus sans l'intervention de l'électricité, au moyen des tubes chaud et froid (p. 201).

*Acide sulfureux.* — On sait, par exemple, que l'étincelle décompose l'acide sulfureux en soufre et acide sulfurique. On peut le démontrer de la façon suivante. On remplit deux tubes gradués, munis à leur partie supérieure de fils de platine, avec de l'acide sulfureux pur; dans l'un on fait passer quelques gouttes d'une dissolution de chlorure de baryum saturée d'acide sulfureux, dans l'autre un peu d'acide sulfurique monohydraté, puis on recouvre le mercure de la cuve sur laquelle on opère, avec une couche d'acide sulfurique concentré, pour empêcher l'air de pénétrer dans les eudiomètres, en suivant les parois du verre que le mercure ne mouille pas. On fait alors passer dans les deux tubes, et pendant plusieurs jours, une série d'étincelles, et l'on voit le mercure monter peu à peu jusqu'à les remplir complètement; il se dépose sur le verre une notable quantité de soufre, et il se produit de l'acide sulfurique; qui se dissout, ou bien dans le chlorure de baryum en donnant un dépôt de sulfate de baryte, ou bien dans l'acide monohydraté qu'il transforme en acide fumant. La première expérience démontre bien qu'il se forme de l'acide sulfurique, quant à la seconde, elle a pour but de prouver que l'eau de la solution de chlorure de baryum ne joue aucun rôle dans la formation de cet acide. Si maintenant on fait passer une série d'étincelles dans l'acide sulfureux sec placé sur le mercure, il se décompose avec dépôt de soufre, mais le phénomène s'arrête quand la tension de la vapeur d'acide sulfurique anhydre formé acquiert une certaine valeur. C'est exactement ce qui se passe dans le tube chaud et froid.

*Acide chlorhydrique.* — Il en est de même quand on étudie la décomposition de l'acide chlorhydrique: lorsqu'on soumet en effet ce gaz pur et sec à l'action d'une série d'étincelles, action prolongée pendant plusieurs jours, on voit le volume diminuer légèrement, en même temps que la surface du mercure se recouvre d'un peu de chlorure, puis bientôt toute réaction cesse. On trouve dans

le gaz une certaine quantité d'hydrogène correspondant à une tension de dissociation fort petite de l'acide chlorhydrique, comme cela se passait encore dans le tube chaud et froid. De cette façon, l'étincelle met en lumière tous ces phénomènes de dissociation, et elle pourrait servir à les mesurer si l'on connaissait la température de cette étincelle elle-même.

*Oxyde de carbone.* — Si l'on introduit dans un eudiomètre 220 volumes d'oxyde de carbone, après soixante-douze heures de passage de l'étincelle, le volume est réduit à 217. On trouve alors dans la masse 5 volumes d'acide carbonique, ce qui établit que la quantité d'oxyde de carbone décomposée par l'étincelle n'est que les 0,022 de la quantité totale. La tension de dissociation de l'oxyde de carbone à une température fort élevée est donc très faible, ce que M. H. Sainte-Claire Deville avait déjà établi avec ses expériences faites dans les tubes chaud et froid; toutefois, cette tension est suffisante pour qu'en enlevant d'une manière continue l'acide carbonique formé, on puisse transformer tout l'oxyde de carbone en acide carbonique et charbon. Il suffit pour cela d'introduire dans l'eudiomètre quelques gouttes d'une solution saturée de potasse, qui absorbe l'acide carbonique à mesure qu'il se forme, pendant qu'il se dépose du noir de fumée au sommet de l'appareil. L'opération dure cinq à six jours, en ayant soin d'employer un courant assez faible pour que les fils de platine ne rougissent pas, ce qui changerait complètement le phénomène.

*Gaz ammoniac.* — Si l'on décompose le gaz ammoniac par une série d'étincelles, son volume devient sensiblement double, mais il reste des traces d'ammoniac non décomposé. On s'en assure à l'aide d'une bulle d'acide chlorhydrique, qui produit une fumée blanche, réaction sensible qui permet de déceler la présence d'un millième de milligramme d'ammoniaque dans un faible volume de gaz. Inversement l'azote et l'hydrogène se combinent, mais si peu qu'il n'y a pas de changement appréciable de volume. On reconnaît là d'ailleurs, comme on vient de le dire, qu'il y a formation d'ammoniaque, et si l'on absorbe cette dernière par de l'acide sulfurique étendu à mesure qu'elle se forme, on en recueille au bout de quelque temps une quantité considérable. Il y a donc, sous l'influence de l'étincelle, une limite sensible à la combinaison de l'azote et de l'hydrogène, du même ordre de grandeur que la limite apportée à la décomposition du gaz ammoniac en ses éléments, et probablement identique à cette limite.

C'est là encore un phénomène absolument comparable à celui qui se produit lorsqu'on dirige à travers le tube chaud et froid un mélange d'azote et d'hydrogène avec de l'acide chlorhydrique gazeux, et qu'on recueille sur le tube froid de petites quantités de chlorhydrate d'ammoniaque.

Ainsi, on trouve entre les effets produits par l'étincelle électrique d'une part, par les tubes chaud et froid de l'autre, une analogie frappante, les corps éprouvant dans les deux cas un refroidissement brusque, après avoir été portés à une température très élevée.

**Action propre de l'étincelle**

*Acide carbonique.* — Les expériences de M. Berthelot mettent en évidence d'une façon très nette l'action propre de l'étincelle. Si l'on étudie, par exemple, la décomposition de l'acide carbonique, on constate qu'elle est rapide sous l'influence d'une série d'étincelles; elle atteint une certaine valeur, puis rétrograde, augmente de nouveau, diminue une seconde fois et ainsi de suite; elle ne dépasse pas un certain terme, parce que l'oxyde de carbone et l'oxygène tendent à se recombinaison, mais elle ne tend pas vers une limite finie. Les valeurs extrêmes entre lesquelles la décomposition oscille ne présentent elles-mêmes rien de constant, elles dépendent de la longueur et de l'intensité des étincelles. Si la masse de gaz échauffée par l'étincelle est petite, et que, par suite, la propagation de la combinaison par simple action calorifique, soit rendue plus difficile, on approche beaucoup d'un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène représentant 0,29 de la masse totale. Or, on sait, d'autre part, qu'un mélange de deux volumes d'oxyde de carbone avec un d'oxygène, cesse d'être combustible quand il est dilué dans de l'acide carbonique formant plus de 0,60 du volume général; il y a donc dans ces expériences deux actions contraires, décomposition progressive suivie de recombinaison. On peut d'ailleurs rendre la décomposition de l'acide carbonique complète en introduisant dans l'eudiomètre un fragment de phosphore, et M. H. Sainte-Claire Deville a transformé ainsi tout l'acide carbonique en oxyde de carbone ayant même volume; il faut cependant avoir la précaution de fondre le phosphore de temps en temps à l'aide de quelques charbons, pour faciliter l'absorption de l'oxygène, si l'on veut que la décomposition soit totale.

*Mélanges d'acide carbonique, d'oxyde de carbone, et d'oxygène.* — Si, d'autre part, on considère un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène, il peut s'enflammer sous l'action d'une seule étincelle, s'il renferme plus de  $\frac{1}{5}$  ou moins de  $\frac{14}{15}$  de son volume d'oxyde de carbone; mais dans ce cas la combustion n'est que partielle, et la quantité d'acide carbonique formé variable, ce qui tient à l'action refroidissante du gaz en excès. Au contraire, une série continue d'étincelles provoque la combinaison complète d'un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène situé au-dessus ou au dessous de la limite d'explosion, quel que soit l'excès relatif de l'un des deux gaz; mais, pour rendre l'action complète, il faut un temps d'autant plus long que l'oxyde de carbone est en proportion plus considérable. Cette expérience peut représenter le type d'une action progressive tendant vers une combinaison totale.

Si l'on mélange de l'acide carbonique avec de l'oxygène ou de l'oxyde de carbone, la présence d'un excès de l'un de ces gaz empêche complètement la décomposition par l'étincelle, mais il n'en est plus de même quand le gaz considéré n'entre dans le mélange que pour une faible proportion.

Enfin, des mélanges d'acide carbonique avec de l'oxyde de carbone ou de l'oxygène, dans la proportion de 2 volumes du premier gaz pour 1 des seconds, sont réciproques avec ceux qui résultent de la décomposition de l'acide carbonique, et fournissent les mêmes résultats: si l'acide carbonique forme moins de 0,60 de la masse, il y a combinaison explosive et totale; s'il forme

plus des 0,60, la combustion est particelle, toujours incomplète, et la quantité combinée varie avec la durée de l'expérience, sans tendre vers aucune limite déterminée.

La vapeur d'eau donne des résultats absolument du même ordre, elle joue un rôle identique à celui de l'acide carbonique dans les expériences qui précèdent.

*Acétylène.* — Considérons au contraire l'acétylène; il résulte des expériences de M. Berthelot, que l'étincelle le décompose en séparant du charbon, jusqu'à ce que le gaz restant soit mélangé de sept fois son volume d'hydrogène, toute décomposition s'arrête alors; si, d'autre part, on prend un mélange d'hydrogène et d'acétylène préalablement effectué dans ces proportions, l'étincelle n'a aucune action sur lui. Il s'établit donc ici sur le trajet de l'étincelle un état d'équilibre entre l'acétylène, l'hydrogène et le charbon; on aurait pu le prévoir, puisque d'une part, l'acétylène se produit par la combinaison directe de l'hydrogène, et du charbon sous l'influence de l'arc électrique, tandis que, d'autre part, l'étincelle détermine la séparation de l'acétylène pur en ses deux éléments.

Toutefois cet équilibre paraît ne se produire que sur le trajet de l'étincelle, et à la condition que le charbon soit réduit en vapeur, si bien que l'action propre de l'étincelle se sépare en cela nettement de ce qui se produit par l'effet de la chaleur seule. Nos moyens d'action calorifique ne nous permettent pas de vaporiser le charbon, de sorte qu'il n'intervient jamais dans la formation des équilibres pyrogénés.

Dans les expériences de M. Berthelot, l'équilibre entre l'acétylène, le charbon et l'hydrogène a conservé la même valeur limite (12 pour 100 d'acétylène restant), lorsque la pression a varié de 0<sup>m</sup>,41 à 3<sup>m</sup>,360; au-dessous de 0<sup>m</sup>,410 la limite s'est trouvée brusquement amenée à 0,065; vers 0<sup>m</sup>,280 elle s'abaisse subitement à 0,031, puis elle reste constante jusqu'à ce que la pression soit réduite à 0<sup>m</sup>,004 de mercure. Il semble donc résulter de ces recherches que, la pression variant d'une manière continue, l'état d'équilibre change par sauts brusques; la valeur limite varie suivant des rapports multiples les uns des autres, ce qui est bien différent de la loi suivant laquelle varie la tension des vapeurs.

#### Modifications allotropiques produites par l'étincelle.

L'étincelle peut également produire des modifications allotropiques dans un corps déterminé. Par exemple, quand on en fait passer une série dans de l'oxygène pur et sec, on le transforme partiellement en ozone. En plaçant l'oxygène dans des tubes scellés, à l'intérieur desquels l'étincelle passe par des fils de platine, la proportion de gaz absorbable par l'iodure de potassium est d'autant plus grande que les étincelles sont plus longues, et le volume du gaz plus petit; la proportion d'ozone va d'abord en augmentant pendant au moins douze heures, puis ensuite elle diminue, l'étincelle détruisant une partie de l'ozone formé. Toutefois la transformation peut être complète si l'on prend soin d'absorber l'ozone à mesure de sa formation, ce qui peut se faire en opérant dans un petit eudiomètre dont les fils sont placés tout à fait à la partie supérieure, et qui

contient une solution concentrée d'iode de potassium ; celle-ci monte peu à peu et bientôt remplit tout le tube. On peut encore placer l'appareil sur de l'eau recouverte d'une couche d'huile, et y introduire une lame d'argent qui absorbe l'ozone au fur et à mesure qu'il se produit, mais moins vite que ne le fait l'iode de potassium.

Si l'on dispose un tube scellé rempli d'oxygène, entre les pointes d'un excitateur universel d'où l'on fait jaillir une série d'étincelles qui glissent sur la surface extérieure du verre, une bande de papier imprégné d'amidon ioduré et placée à l'intérieur du tube bleuit, tandis qu'il ne se produit rien si l'appareil est rempli d'hydrogène ; ce qui se passe ici se rapproche, du reste, des phénomènes produits par l'effluve que nous étudierons plus loin.

D'une manière générale, la nature des étincelles joue un rôle important dans le phénomène ; ainsi l'ozone se forme en quantité d'autant plus grande que les étincelles sont plus longues (p. 283).

#### **Actions produites par les étincelles d'induction.**

La quantité des gaz qui se combinent sous l'influence de décharges d'induction provenant du même circuit augmente avec la longueur des étincelles et, peut-être proportionnellement à leur longueur. M. Perrot a constaté d'autre part que les actions chimiques déterminées sur les gaz ou les vapeurs par l'étincelle d'induction, sont bien plus énergiques que celles que l'on obtient avec les machines électriques. En outre, pour un appareil d'induction donné, alimenté par un courant inducteur également donné, il existe une longueur d'étincelle qui correspond au maximum d'action chimique. Cette activité plus grande de l'étincelle d'induction peut tenir à sa nature même ; on sait en effet qu'elle est formée de deux parties bien distinctes : l'une, un trait de feu qui ne possède que les propriétés de l'électricité de tension ; l'autre, une sorte d'atmosphère peu lumineuse qui enveloppe la première et qui offre tous les caractères de l'électricité dynamique sous la forme d'effluve. Ces deux portions peuvent du reste être séparées l'une de l'autre, et l'on peut faire que l'une d'elles seulement existe dans l'étincelle ; quand elle éclate sur les parois d'un mauvais conducteur, la seconde forme existe seule, et donne lieu soit à la pluie de feu, soit à la décharge obscure et silencieuse ou effluve ; si, au contraire, on interpose dans le circuit un condensateur, l'atmosphère lumineuse disparaît, et l'étincelle, qui devient beaucoup plus bruyante, affecte l'apparence d'un trait de feu avec les qualités chimiques qui lui sont propres. L'étincelle d'induction sous la forme ordinaire, renfermant à la fois le trait de feu et l'atmosphère lumineuse, présente réunies les propriétés de l'une et de l'autre, quoiqu'à un degré moindre que chacune d'elles séparément.

#### **Action de l'arc voltaïque.**

On peut le regarder comme un courant accompagné d'une énorme élévation de température. C'est à la vérité un courant fermé d'une manière toute particulière, par la matière des électrodes transportée dans l'arc ; ses effets chimi-



ques sont analogues à ceux de l'étincelle; ils peuvent produire des combinaisons directes. C'est ainsi que M. Berthelot a réalisé la synthèse directe de l'acétylène; ce gaz se produit en effet quand on dirige un courant d'hydrogène sur du charbon rendu incandescent par le passage de l'arc électrique, réaction fondamentale qui lui a servi de point de départ pour la synthèse d'une très grande quantité de composés organiques.

Le charbon de cornue qui a transmis l'arc pendant quelque temps, s'est-à-dire qui a éprouvé un échauffement énorme, est complètement modifié: il est transformé en graphite doué de la propriété caractéristique de donner de l'acide graphitique sous l'influence de certains oxydants, ce que le charbon de cornue était incapable de faire; le charbon de bois et le diamant se comportent de même. L'arc est donc susceptible de produire des modifications allotropiques; toutefois ici le phénomène paraît dû plutôt à la température excessive de cet arc, qu'à l'influence électrique; il commence en effet à se manifester quand on allume un charbon de cornue dans un courant d'oxygène, mais dans ce cas, la transformation reste toujours très peu avancée.

#### ACTION D'UNE SÉRIE CONTINUE D'ÉTINCELLES.

L'étincelle électrique, quelle que soit son origine, statique ou dynamique, produit toujours les effets que nous venons d'indiquer, une série de ces étincelles peut, dans certaines circonstances, produire l'effet d'un courant continu;

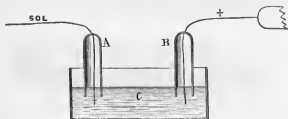


FIG. 56.

c'est ainsi que Wollaston est arrivé à décomposer l'eau en faisant arriver l'électricité par un fil d'or enveloppé d'un tube de verre, fondu puis usé jusqu'à ce qu'on voie apparaître le bout du fil métallique. La partie supérieure de ce fil recevait des étincelles, tandis que l'extrémité inférieure plongeait dans de l'eau mise en communication avec le sol. Avec cette disposition d'expérience, l'action électrique ne s'exerce que sur une région très limitée et l'on voit un courant de petites bulles gazeuses s'échapper de la pointe d'or. Armstrong put même séparer les deux gaz à l'aide de sa machine hydro-électrique; pour cela, il se servit de deux tubes A, B (fig. 56), portant chacun un fil de platine soudé à la partie supérieure; ces tubes remplis d'eau acidulée plongeaient dans un vase C également plein de ce liquide, l'un d'eux communiquant avec le sol, l'autre avec la chaudière. On vit alors de l'oxygène se dégager tout seul autour du fil apportant l'électricité positive, et de l'hydrogène autour de l'autre.

Une goutte de dissolution de sulfate de cuivre étant placée sur une lame de cuivre, on y plonge les extrémités de deux fils de platine communiquant l'un avec le pôle positif d'une machine de Nairne, l'autre avec le pôle négatif ou avec le sol. Après vingt tours de la machine, on trouve le fil négatif entièrement couvert de cuivre métallique.

On peut constater encore une décomposition de cette nature, en faisant jaillir les étincelles d'une machine positive sur une des extrémités d'une bande de papier humide, imprégné de dissolutions mélangées de sirop de violettes et de sulfate de soude; la bande rougit à cette extrémité et verdit à l'autre, qu'on a pris soin de mettre en communication avec le sol. Il y a donc décomposition du sel avec transport de ses éléments aux extrémités de la bande, tout comme cela a lieu avec un courant continu.

### § 34. — ACTION DE L'EFFLUVE

#### Divers modes de production de l'effluve.

On donne le nom d'*effluves* aux formes de la décharge qui sont caractérisées par une dissémination de l'étincelle, accompagnée seulement d'une élévation insensible de température, et d'une émission très faible ou même nulle de lumière. Pour produire les effluves en quantité considérable, et recueillir afin de les examiner aisément, les gaz soumis à leur influence, on peut utiliser un certain nombre d'appareils.

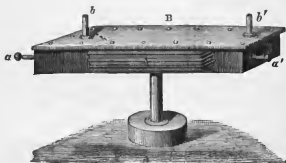


Fig. 57.

1° *Appareil de M. Houzeau.* — Il se compose principalement d'un tube de verre étroit de 0<sup>m</sup>,0001 à 0<sup>m</sup>,0002 d'épaisseur et d'une longueur d'environ 0<sup>m</sup>,40; il reçoit à son intérieur un gros fil de platine, dont une des extrémités est reliée à un fil plus fin, qui traverse la paroi du tube dans laquelle il est soudé; et à l'extérieur s'enroule en spirale un fil de cuivre ou de platine. On fait communiquer l'un des pôles d'une bobine d'induction avec le fil intérieur, l'autre avec le fil extérieur, puis on dirige dans le tube le gaz sur lequel on veut opérer, en lui donnant une vitesse d'environ 1 litre à l'heure. Si ce gaz est de l'oxygène, il sort de l'appareil très fortement ozonisé.

2° *Appareil de Siemens.* — Un tube de verre fermé à l'un des bouts est soudé à l'intérieur d'un autre tube plus large, muni à ses extrémités de deux tubulures destinées à y faire passer un courant de gaz; une lame d'étain est collée sur la surface intérieure du tube central, et une seconde lame sur la surface extérieure de l'enveloppe. Les deux armatures communiquent avec les pôles d'une bobine; l'espace annulaire est traversé par l'effluve, et cela d'autant mieux que le verre est plus mince et les surfaces plus rapprochées

3° *Appareil Ruhmkorff.* — Il se compose d'une caisse de bois B (fig. 57) dans laquelle sont disposées des lames de verre A très rapprochées l'une de l'autre, parallèles entre elles, revêtues d'une feuille d'étain à leur surface supérieure, et communiquant alternativement avec deux boutons extérieurs *a a'*, que l'on met en relation avec les pôles d'une bobine. Aux extrémités de la boîte sont adaptées deux tubulures *b b'*, qui permettent de faire circuler un gaz dans son intérieur, et la pluie de feu, qui se manifeste entre toutes les lames, agit sur le gaz considéré.

4° *Appareil de M. A. Thénard.* — Cet appareil, qui est une modification du tube de Siemens, est formé de trois tubes de verre concentriques, convenablement



FIG. 58.

soudés entre eux, de manière à constituer trois cavités différentes. Le tube central A (fig. 58), fermé par un bout, renferme un liquide conducteur (du chlorure d'antimoine dissous dans l'acide chlorhydrique) qui sert d'armature intérieure; l'espace annulaire extérieur B, rempli du même liquide, constitue la deuxième armature. La cavité intermédiaire est traversée par les effluves, et reçoit à l'aide de deux tubulures, C et D, le courant de gaz qu'on veut soumettre à leur action.

5° *Appareils de M. Berthelot.* — M. Berthelot a imaginé plusieurs appareils qui permettent de soumettre un courant de gaz à l'action de l'effluve.

*Appareil à ozone.* — Il est formé de deux tubes de verre concentriques ajustés à l'émeri en *c* (fig. 59). Le tube extérieur en porte deux autres, *a* et *b*, disposés de manière à permettre le passage d'un courant d'oxygène dans l'espace cylindrique compris entre les deux tubes, ce gaz arrivant par *a* et sortant par *b*; le tube *d* et l'éprouvette sont remplis d'acide sulfurique ou d'eau acidulée, et les pôles de la bobine sont immergés l'un dans l'acide qui remplit l'éprouvette,

l'autre en *d*. M. Berthelot a constaté qu'en même temps que l'oxygène se transforme partiellement en ozone, il absorbe de la chaleur (24 grammes de gaz absorbent 14,8 calories), ce qui est tout à fait exceptionnel dans les phénomènes de condensation moléculaire, et ce qui montre en même temps que la transformation

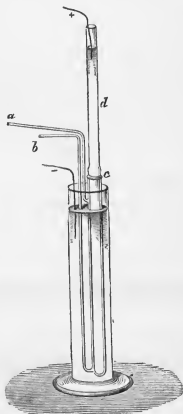


FIG. 59.

de l'oxygène en ozone exige nécessairement l'intervention d'une énergie étrangère, telle que l'action de l'électricité.

Appareil à tubes concentriques. — Il est constitué par un cylindre de verre AB (fig. 60), auquel sont soudés latéralement deux tubes plus étroits, *a*, *b*; un deuxième tube CD, de diamètre un peu inférieur à celui de AB, est soudé à celui-ci de manière à laisser entre eux un espace annulaire. Le gaz sur lequel on veut opérer est introduit dans le tube AB sous une pression déterminée, à l'aide des conduits *a*, *b*, puis on ferme les étranglements *a*, *b* à la lampe. On verse alors de l'acide sulfurique dans le tube intérieur, et l'on plonge l'extérieur de l'appareil dans une éprouvette remplie de ce liquide. L'acide sulfurique constitue les deux armatures, et l'on y plonge les deux pôles d'une

pile, le fil négatif communiquant avec l'armature externe, et le pôle positif avec l'acide qui remplit l'intérieur du tube CD.

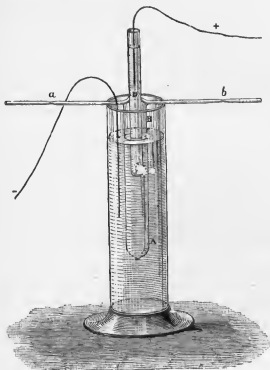


FIG. 60.

Tube éprouvette. — Un autre appareil, souvent employé par M. Berthelot, consiste en un tube bouché très mince, élargi à sa partie supérieure, et formant

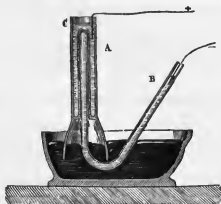


FIG 61.

éprouvette ; il est, ou bien enveloppé d'un liquide conducteur (eau acidulée), contenu dans un réservoir de verre extérieur A (fig. 61), soudé au tube éprou-

vette par le bas, ou bien simplement entouré d'un mince ruban *a* de platine qui s'enroule en spirale sur sa face extérieure (fig. 62) contre laquelle il est fixé avec de la gomme. Ce ruban communique par une lame de platine *b* et un fil de même métal, avec un des pôles d'une forte bobine d'induction, pôle qui, dans la première forme de l'appareil, est simplement plongé en C dans l'eau acidulée. Toute la surface du verre qui devra être mise en contact avec l'atmosphère est soigneusement enduite de gomme laque.

La seconde armature est formée par un tube B replié en V, d'un diamètre à peine moindre que celui du tube éprouvette, et qui peut s'y introduire presque à frot-



FIG. 62.

tement; ce tube, fermé à l'une de ses extrémités, est rempli d'acide sulfurique étendu mis en relation avec le second pôle de la bobine. Le gaz, soumis à l'action de l'effluve, est enfermé entre le tube éprouvette et la portion verticale du tube en V. L'effluve produite dans cet appareil est silencieuse et invisible à la lumière du jour; dans l'obscurité, l'espace annulaire se montre illuminé d'une très faible lueur phosphorescente.

#### Modifications isomériques produites par l'action de l'effluve.

*Expériences de M. Berthelot.* — M. Berthelot a démontré par ses expériences que, dans les conditions où il a opéré, la transformation de l'oxygène en ozone ne dépasse pas 8,5 centièmes de l'oxygène primitif, ce qui semble indiquer l'existence d'un certain équilibre chimique entre les deux formes de ce gaz. Si l'on ajoute à l'avance de l'acide arsénieux destiné à absorber l'ozone au fur et à mesure de sa production, on arrive à transformer tout l'oxygène comme dans les expériences de MM. Frémy et Becquerel (p. 275). Mais dès qu'on suspend l'influence électrique, l'équilibre chimique qu'elle avait déterminé cesse d'avoir lieu, et la vitesse de décomposition de l'ozone est d'autant plus grande qu'il y

en avait davantage de formé. Il en résulte que l'ozone ne présente pas de tension fixe de dissociation, comme le font certains polymères formés avec dégagement de chaleur, et cela concorde bien avec sa formation endothermique.

L'ozone se forme en abondance, surtout sous l'influence de fortes décharges. En employant un condensateur et des étincelles de 1 centimètre jaillissant entre les conducteurs de l'excitateur de Holtz, on peut obtenir cinq à six centièmes d'ozone dans les tubes, après six heures d'expérience; des étincelles d'un demi-millimètre n'en donneraient qu'un à deux centièmes dans le même temps. La proportion d'ozone formé croît, du reste, bien plus vite que la longueur de l'étincelle qui règle l'intensité de l'influence.

*Expériences de MM. Hautefeuille et Chappuis.* — MM. Hautefeuille et Chappuis ont montré que les variations de pression que subit l'oxygène qui se transforme partiellement en ozone, dans ces appareils, peuvent servir à mesurer les proportions relatives des deux gaz immédiatement après l'électrisation. La tension de transformation de l'ozone dans l'oxygène soumis à l'effluve varie avec la température et la pression que supporte le mélange gazeux; elle augmente rapidement quand la température s'abaisse, comme le montrent les nombres suivants :

Pressions.	— 23°		0°		20°		100°	
	Tension de l'ozone.	Proportion d'ozone en poids.	Tension de l'ozone.	Proportion d'ozone en poids.	Tension de l'ozone.	Proportion d'ozone en poids.	Tension de l'ozone.	Proportion d'ozone en poids.
millim.	millim.	millim.	millim.	millim.	millim.	millim.	millim.	millim.
760	108,70	0,214	82,84	0,149	53,96	0,106		
380	51,68	0,204	38,76	0,152	31,54	0,125	1,48	0,0117
300	40,20	0,201	30,60	0,1525	22,20	0,112		
225	24,80	0,191	22,95	0,153	15,52	0,104	0,088	0,0118
180	22,30	0,181	16,58	0,137	10,52	0,089		

Ainsi, les tensions de transformation, qui limitent ces phénomènes complexes, sont fonctions à la fois de la température et de la pression, c'est-à-dire que ces équilibres ne sont pas comparables à ceux qui s'établissent dans la production des vapeurs saturées, par exemple.

Ces nombres montrent que le rapport du volume de l'ozone au volume total, est à peu près indépendant de la pression entre des limites assez étendues. C'est là une analogie entre la transformation allotropique de l'oxygène, soumis à l'effluve électrique, et la dissociation des composés gazeux, car la dissociation de l'acide iodhydrique par exemple, est, à certaines températures, limitée par des tensions sensiblement proportionnelles aux pressions totales. La proportion d'iode et d'hydrogène libres croît en réalité à mesure que la pression diminue; celle d'oxygène, par rapport à l'ozone, croît plus nettement encore à mesure que la pression du mélange s'abaisse. La formation de l'acide iodhydrique et la transformation de l'oxygène en ozone, qui absorbent toutes deux de la chaleur, seraient donc favorisées par un accroissement de densité.

On constate en effet qu'une diminution de pression de l'oxygène pur produit un abaissement très sensible dans la quantité d'ozone formé; ainsi MM. Hautefeuille et Chappuis ont trouvé :

Pression de l'oxygène.	Proportion d'ozone en poids.	
	à — 23°	à 0°
millim.	millim.	millim.
760	0,214	0,149
180	0,181	0,137
111	»	0,110
87	0,163	»
57	»	0,095

L'azote mélangé à l'oxygène permet de transformer en ozone une proportion d'oxygène plus forte que si ce gaz était soumis seul à l'effluve sous la pression qu'il supporte dans le mélange gazeux. Sous basse pression la quantité d'ozone formé est augmentée de près de moitié par la présence de l'azote, et elle est presque égale à celle qu'on obtient dans l'oxygène pur sous la pression atmosphérique; l'hydrogène agit plus énergiquement encore, à une même température et pour une même pression d'oxygène, la proportion d'ozone est notablement plus grande en présence de l'hydrogène qu'en présence de l'azote; il en est de même avec le fluorure de silicium : dans ce cas, la teneur en ozone est d'environ 40 centièmes. Ces derniers gaz meilleurs conducteurs de la chaleur ou moins faciles à échauffer que l'oxygène, doivent prendre en réalité une température moindre que l'oxygène pur placé dans un tube à décharges alternatives d'une égale surface de refroidissement, ce qui permet de comprendre pourquoi ces mélanges sont plus riches en ozone (p. 177).

*Acétylène.* — Soumis à l'action électrique, l'acétylène se condense comme il le fait sous l'influence de la chaleur, en donnant des polymères liquides, solides ou résineux. M. Berthelot a reconnu dans les liquides la présence du styrolène ( $C^4H^2$ )<sup>4</sup>, qui se produit aussi sous l'action du feu, et un polymère solide très remarquable, en ce que, chauffé doucement dans une atmosphère d'azote, il se décompose subitement avec dégagement de chaleur et formation de styrolène et d'autres carbures.

L'effluve transforme de même le cyanogène en paracyanogène; l'azote et l'hydrogène soumis à son influence ne se sont pas modifiés.

#### Combinaisons et décompositions effectuées par l'action de l'effluve.

*Réactions diverses.* — MM. Chabrier et A. Thénard ont constaté qu'un mélange d'azote et d'hydrogène soumis à l'action de l'effluve donne de l'ammoniaque, et que la tension de ce gaz qui limite la réaction, est bien plus élevée que lorsqu'on opère avec l'étincelle, il s'en forme en effet jusqu'à 3 centièmes du mélange; quand inversement, on détruit le gaz ammoniac dans un appareil à effluves, on trouve qu'en opérant avec les mêmes appareils, la décomposition tend vers cette même limite. La valeur absolue de celle-ci paraît être variable avec la tension électrique.

L'azote et l'oxygène ne se combinent que sous l'influence de très fortes tensions développées à l'aide de la bobine de Ruhmkorff munie d'un condensateur, et il se forme de l'acide hypoazotique. Les oxydes d'azote sont décomposés par



cette même effluve agissant à haute tension : le protoxyde, en azote et oxygène ; le bioxyde, en azote, oxygène et protoxyde, ce qui tend à démontrer qu'il se décompose d'abord en protoxyde et oxygène, comme cela a lieu sous l'influence de la chaleur ou de l'étincelle. On sait en effet que M. Berthelot a constaté qu'au rouge sombre le bioxyde d'azote se décompose d'abord en protoxyde et oxygène avec dégagement de 11, <sup>cal.</sup>3, puis qu'ensuite le protoxyde se dédouble en azote et oxygène avec dégagement de 10,3 calories.

Les acides sulfhydrique et sélénhydrique donnent de l'hydrogène, du soufre ou du sélénium, et un polymère, conformément à l'équation suivante :



Les carbures d'hydrogène gazeux donnent une petite quantité d'acétylène, de l'hydrogène libre et des polymères résineux.

L'oxyde de carbone, sous l'influence de l'effluve à haute tension, se décompose en oxygène et sous-oxyde brun C<sup>4</sup>O<sup>6</sup>. Il résiste au contraire à l'action de l'étincelle.

Nous venons de constater que, par l'action de l'effluve, l'hydrogène s'unit directement à l'azote et à d'autres corps, mais, ce qui est remarquable, il ne s'unit pas à l'oxygène. En revanche, il se combine aisément aux matières organiques. Ainsi M. Berthelot a constaté que la benzine en absorbe environ 250 fois son volume en donnant un polymère résineux :



Il en est de même de l'essence de térébenthine qui se transforme, elle aussi, en une substance résineuse, après avoir absorbé jusqu'à 2 équivalents et demi d'hydrogène.

L'acétylène se condense en absorbant à peu près 4/5 de son volume d'hydrogène.

MM. Thénard et Brodie ont montré que l'hydrogène et l'oxyde de carbone sont susceptibles de s'unir sous l'influence de l'effluve, pour donner une matière solide ; M. Berthelot attribue à ce composé la formule (C<sup>4</sup>H<sup>3</sup>O<sup>3</sup>)<sup>n</sup> ; on trouve dans le gaz qui reste, de l'acide carbonique et un peu d'acétylène.

M. Berthelot a démontré que de fortes effluves décomposent l'acide carbonique en oxyde de carbone et oxygène, et que l'action est, comme avec les étincelles, (p. 274) limitée par l'existence de la réaction inverse ; la quantité décomposée peut atteindre jusqu'à 16 centièmes de l'acide total. Mais tandis que l'étincelle ne fournit que des traces d'ozone, la décomposition par l'effluve en donne  $\frac{1}{3}$  environ de l'oxygène mis en liberté en même temps que l'oxyde de carbone.

MM. Hautefeuille et Chappuis le démontrent en comprimant les produits gazeux provenant de la décomposition partielle de l'acide carbonique dans le tube de l'appareil de M. Cailletet, tube transformé en appareil à effluve, dans lequel l'acide carbonique est soumis pendant plusieurs heures à des décharges avant d'être comprimé. MM. Hautefeuille et Chappuis, en comprimant alors le gaz refroidi à — 23°, ont constaté qu'il est aussi coloré que le comporte la teneur

en ozone indiquée par M. Berthelot; à une certaine pression l'acide carbonique non décomposé se liquéfie et se colore en bleu. Ces savants ont pu ainsi, à l'aide de la coloration obtenue et sans l'intervention d'aucun réactif, démontrer la forte teneur en ozone de l'oxygène provenant de la décomposition de l'acide carbonique sous l'influence de l'effluve.

*Combinaison de l'azote libre avec les matières organiques.* — M. Berthelot est arrivé à produire ces réactions excessivement importantes. On sait que l'azote libre se combine directement à l'acétylène sous l'influence de l'étincelle pour former de l'acide cyanhydrique, et que cette réaction se produit avec tous les composés organiques volatils, en raison de leur métamorphose préalable avec formation d'acétylène. Cependant cette combinaison ne s'effectue pas à l'aide de l'effluve même sous l'influence des plus fortes tensions.

Mais l'azote pur est absorbé à la température ordinaire et sous l'action de l'effluve, par tous les composés organiques en général. Ainsi 1 gramme de benzène absorbe en quelques heures 5 centimètres cubes d'azote, en donnant un composé condensé solide et résineux, que la chaleur décompose avec dégagement d'ammoniaque. L'essence de térébenthine, le gaz des marais, l'acétylène se comportent de même; ce dernier donne en abondance un composé condensé, obtenu d'abord et étudié par M. P. Thénard.

M. Berthelot est parvenu à fixer aussi l'azote sur les matières hydrocarbonées, en présence ou non de l'oxygène de l'air, ce qui établit que certaines substances organiques azotées se produisent réellement à l'aide des éléments des tissus végétaux. C'est ainsi que de la cellulose (papier blanc) légèrement humide absorbe l'azote pur ou celui de l'air, sous l'influence de l'effluve à haute tension; la dextrine se conduit de même. Il ne se forme pas d'ammoniaque ni de sels ammoniacaux, pas d'acides azotique ou azoteux, pas davantage d'acide cyanhydrique; malgré cela, il y a absorption certaine d'azote, car la matière chauffée avec de la chaux sodée dégage de l'ammoniaque qui ne se produisait pas dans ces circonstances avant l'opération. L'azote libre s'unit donc directement, sous l'action de l'effluve, aux matières hydrocarbonées et forme avec elles des substances azotées complexes; l'absorption a lieu très nettement encore avec de faibles tensions, mais elle est d'autant plus lente qu'elles sont moindres; avec des tensions extrêmement faibles la fixation de l'azote par les composés organiques a encore lieu.

Voici comment M. Berthelot réalise ces expériences capitales: Une feuille de papier Berzelius pesée et mouillée est placée sur la moitié de la surface extérieure d'un grand cylindre de verre mince terminé par une calotte sphérique; l'autre moitié de la surface est recouverte d'une solution sirupeuse de dextrine, titrée et pesée, puis la surface intérieure est tapissée d'une feuille d'étain. Le cylindre est posé sur une plaque de verre enduite de gomme-laque, puis recouvert d'un second cylindre aussi rapproché du premier que possible; la surface intérieure de ce dernier est libre, tandis que l'extérieure est revêtue d'une feuille d'étain. Cela fait, l'armature interne est mise en communication avec le pôle positif d'une pile d'abord de 1, puis de 5 éléments Lécanché disposés en tension; le pôle négatif est relié à l'armature extérieure. Dans ces con-

ditions, M. Berthelot a observé au bout de plusieurs mois, la fixation certaine de l'azote sur le papier et surtout sur la dextrine ; voici quelques-uns de ses résultats :

Azote contenu dans 1000 parties.	Papier.	Dextrine.
—	—	—
Avant l'expérience .....	0,10	0,12
Après un mois (avec 1 élément).....	0,10	0,17
Après sept mois (avec 5 éléments).....	0,45	1,92
Après sept mois et 5 éléments, mais après avoir triplé la distance des cy- lindres. ....	0,30	1,14

*Combinaisons effectuées sous l'influence de l'électricité de l'atmosphère. —*

Ces effets sont produits par une influence électrique tout à fait comparable à la tension de l'électricité atmosphérique agissant à de faibles distances du sol. Pour prouver directement que l'électricité de l'atmosphère a réellement la faculté de déterminer la fixation de l'azote par les principes immédiats des végétaux, M. Berthelot a opéré de la manière que voici : Il a enfermé dans des tubes concentriques scellés à la lampe, un mélange d'azote et de dextrine ou de papier humide ; le tube intérieur contient une feuille d'argent ou de platine, qui sert d'armature interne, elle est roulée en cylindre et appliquée contre la paroi du verre, puis fixée à un fil de platine qui traverse les deux tubes dans lesquels il est soudé. On fait communiquer ce fil avec un conducteur électrisé par l'atmosphère, de manière à mettre l'armature interne en équilibre électrique avec une couche déterminée de cette atmosphère, ce à quoi l'on arrive à l'aide de l'appareil de Thomson à écoulement d'eau. Le conducteur qui sert d'armature communique avec un vase métallique isolé, plein d'eau, et muni d'un tube de métal par lequel on laisse se produire l'écoulement d'une petite quantité de liquide ; il ne tarde pas à prendre exactement le potentiel des couches d'air qui environnent l'orifice d'écoulement, si les gouttes sont discontinues, ou bien celui des couches placées au voisinage du point où la veine liquide se résout en gouttelettes séparées ; une mince feuille d'étain enroulée sur le tube extérieur sert d'armature externe et communique avec le sol conducteur ; enfin, l'intervalle de verre qui sépare la feuille d'étain du fil de platine est soigneusement recouvert de gomme-laque, afin de prévenir toute communication entre les deux armatures, ou toute déperdition due à un dépôt d'humidité. Le gaz et la matière organique étaient contenus dans l'espace annulaire compris entre les deux tubes, et il existait entre les parois de cet espace une tension électrique déterminée par la différence de potentiel qu'il y a entre le sol d'une surface gazonnée et une couche d'air située à 2 mètres au-dessus.

Tous les tubes sans exception, contenant de l'azote pur ou de l'air, librement ouverts dans l'atmosphère ou scellés, ont fixé de l'azote, en produisant des composés que la chaux sodée décompose entre 300 et 400 degrés avec dégagement d'ammoniaque.

Ces résultats démontrent que l'azote est absorbé par les tissus des végétaux, en vertu d'une réaction aussi générale que l'est l'action oxydante de l'air atmosphérique, et cette réaction s'effectue sans qu'il y ait à faire intervenir d'autre

influence que la différence naturelle de potentiel électrique incessamment développée dans l'atmosphère, entre le sol et les couches d'air situées à 2 mètres au-dessus de lui. Jusqu'à ces expériences, on ne s'était préoccupé de l'électricité atmosphérique en agriculture que pour considérer ses manifestations lumineuses, telles que les éclairs, contribuant à la formation des acides azoteux et azotique et de l'azotate d'ammoniaque. Les recherches de M. Berthelot révèlent l'existence d'un mode d'action tout particulier, qui détermine une fixation directe de l'azote gazeux sur les principes des tissus végétaux, et qui fonctionne d'une manière incessante et continue. Quelque limités que soient les effets de ce mode d'action, à chaque instant et en chaque point de la surface du sol, ils peuvent donner des résultats très considérables, au point de vue de la fertilité des sols et des conditions dans lesquelles la végétation s'effectue, en raison de l'étendue de la surface sur laquelle cette influence se fait sentir, et aussi de la continuité avec laquelle elle s'exerce.

*Réactions de l'oxygène libre produites par l'effluve.* — Nous avons vu qu'en général, l'effluve ne peut pas provoquer l'union de l'oxygène et de l'hydrogène ; mais elle détermine l'oxydation de l'oxyde de carbone pour donner de l'acide carbonique ; celle de l'azote sec ou humide, avec formation d'acides azoteux ou azotique ; celle de l'iode, en donnant les acides iodique ou hyperiodique, celle du soufre, en formant des acides sulfureux, sulfurique, persulfurique, etc. On effectue ainsi des réactions que l'oxygène ne produirait pas seul en l'absence de l'énergie électrique, et l'on en accélère considérablement d'autres, telles que l'oxydation de l'acide sulfureux dissous, qui sont très lentes dans les circonstances où elles s'effectuent d'ordinaire. Ces oxydations peuvent, comme la fixation de l'azote, avoir lieu sous l'influence des tensions les plus faibles, de telle sorte que l'électricité atmosphérique se révèle comme un agent d'oxydation lente et faible, mais d'une incessante durée. Une partie de l'oxygène atmosphérique est toujours transformée en ozone, et les réactions qu'il provoque peuvent alors être divisées en deux groupes : les unes susceptibles d'être opérées par la seule action de ce corps, l'oxydation de l'acide arsénieux dissous, par exemple ; les autres que l'ozone est incapable à lui seul de produire, et qui correspondent à l'action des tensions les plus fortes, telles que la transformation du chlorure de potassium humide en chlorate de potasse.

*Acide persulfurique.* — Un des cas les plus remarquables d'oxydation, est celui qui a conduit M. Berthelot à la découverte de l'acide persulfurique  $S^2O_7$ . Ce corps a été obtenu en faisant agir l'effluve à forte tension sur un mélange à volumes égaux d'acide sulfureux et d'oxygène absolument secs, en se servant de l'appareil à tubes concentriques (p. 280). Au bout de huit à dix heures, les surfaces de l'espace annulaire sont recouvertes de gouttelettes épaisses d'un liquide qui se solidifie au voisinage de zéro, tantôt en cristaux grenus et indistincts, tantôt en aiguilles transparentes, minces, flexibles, et de plusieurs centimètres de longueur, qui traversent tout le tube, ou se réunissent en houppes brillantes. Ces aiguilles, ayant à 10 degrés une tension de vapeur de plusieurs centimètres, se déplacent facilement dans le tube par voie de sublimation spontanée.

L'acide persulfurique se produit encore par l'union directe, sous l'influence de l'effluve, de l'acide sulfurique anhydre  $S^2O^6$  avec l'oxygène. Ce corps mis en dissolution dégage peu à peu à froid tout son oxygène, sans offrir aucune tension finie de dissociation, caractère que présentent l'ozone, l'eau oxygénée, etc., et tous les corps formés avec absorption de chaleur.

**Acide pernitrique.** — M. Berthelot avait observé également qu'un mélange d'oxygène et d'acide hypoazotique se décolore sous l'influence de l'effluve pour reproduire au bout de quelques heures de conservation la teinte orangée de l'acide hypoazotique. MM. Hautefeuille et Chappuis, en étudiant à l'aide du spectroscope des mélanges d'oxygène et d'azote modifiés par l'effluve, ont constaté qu'un mélange bien sec de ces gaz renfermant au moins  $1/7$  d'azote, détermine toujours, sous l'influence électrique, la formation d'un corps caractérisé par un très remarquable spectre d'absorption, que ne présentent ni l'azote électrisé ni ses composés oxygénés. Ce spectre disparaît si le gaz électrisé est humide, et si l'on fait barboter dans l'eau le gaz qui le produit, il disparaît encore en même temps que l'eau devient acide.

Le même mélange gazeux se décompose rapidement au rouge en donnant de l'acide hypoazotique, la décomposition est lente à la température ordinaire, et elle présente cette particularité remarquable que les bandes d'absorption du corps formé disparaissent d'abord, et qu'il s'écoule ensuite vingt-quatre ou quarante-huit heures avant que l'on puisse constater celles de l'acide hypoazotique qui n'apparaissent qu'ensuite et progressivement.

Il se forme dans ces circonstances un composé oxygéné de l'azote, susceptible de se dédoubler d'abord en oxygène et acide azotique anhydre, qui à son tour se détruit en donnant de l'azide hypoazotique; c'est un *acide pernitrique* qui prend naissance aussi dans l'expérience de M. Berthelot, et dans des conditions analogues à celles de la formation de l'acide persulfurique. L'acide pernitrique se décompose à toutes les températures; à 130 degrés cette décomposition est complète en quelques instants, il se forme de l'oxygène et de l'acide hypoazotique.

#### Différence d'action de l'étincelle et de l'effluve.

En résumé, nous voyons que certaines réactions produites immédiatement par l'étincelle, telles que la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène, ne se produisent pas sous l'influence de l'effluve, ou n'ont lieu qu'avec une lenteur excessive; elle permet au contraire d'en réaliser certaines autres qui sont impossibles avec l'étincelle, comme la formation de l'acide persulfurique, l'absorption de l'hydrogène par les carbures, celle de l'azote libre par les matières organiques. L'effluve dédouble les composés simples en deux parties: d'un côté des éléments libres, de l'autre une combinaison de ces éléments avec le composé considéré, lui-même; il en résulte des produits condensés, qui, n'étant pas volatils, se séparent du milieu gazeux et échappent à une décomposition ultérieure. Au contraire, l'étincelle dont la durée est plus longue, dont la température est beaucoup plus élevée, s'oppose à la formation de produits condensés. La

différence d'action de l'étincelle et de l'effluve paraît donc se rattacher à la durée inégale de l'échauffement qu'elles produisent.

## BIBLIOGRAPHIE

- ANDREWS et TAIT. — Action des décharges électriques sur l'oxygène et d'autres gaz. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], LII, 333; LXII, 101.
- BECCQUEL et FRÉMY. — Études sur la transformation de l'ozone. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XXXV, 62.
- BERTHELOT. — Nouvelles recherches sur les phénomènes chimiques produits par l'électricité de tension. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], XII, 446, 453, 463, 467, 536.
- Fixation de l'azote sur les matières organiques, et formation de l'ozone sous l'influence de faibles tensions électriques. *Comptes rendus*, LXXXV, 173.
- Formation de l'eau oxygénée, de l'ozone, de l'acide persulfurique pendant l'électrolyse. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], XIV, 354, 367.
- Absorption de l'oxygène libre par les matières organiques, à la température ordinaire. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], X, 51, 55.
- Réactions produites sous l'action de l'effluve. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], X, 66, 69.
- Appareils destinés à faire agir l'effluve sur les gaz. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], X, 75.
- Décomposition du bioxyde d'azote sous l'action de la chaleur ou de l'étincelle. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], VI, 197.
- Formation de l'acide persulfurique. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], XIV, 345; *Comptes rendus*, LXXXVI, 20, 71, 277.
- Transformation allotropique du charbon sous l'influence de l'arc électrique. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XIX, 309, 419.
- Synthèse directe de l'acétylène; actions de l'étincelle, etc. *Essai de mécanique chimique*, t. II, p. 341 et suiv.
- DANIELL. — Vérification des lois de Faraday. *Archives de l'électricité de M. de la Rive*, t. I, p. 594.
- DAYY. — Décomposition de la potasse par la pile, etc. *Bibliothèque britannique (sciences et arts)*, t. XXIX, p. 3.
- DESPREZ. — Études sur le travail chimique intérieur dans les piles. *Comptes rendus*, XXXIII, 185.
- FARADAY. — *Recherches expérimentales sur l'électricité*, t. I.
- GASSIOT. — Polarisation des électrodes. *Archives de l'électricité de M. de la Rive*, t. II, p. 610.
- GROTTUS. — Influence de la pression sur l'inflammabilité des mélanges gazeux par l'étincelle. *Ann. de chim. et de phys.*, [1], LXXXII, 34.
- HAUTEFÈUILLE et CHAPPUIS. — Recherches sur l'effluve électrique. *Comptes rendus*, XCI, 281.
- Recherches sur l'ozone. *Comptes rendus*, XCI, 228.
- Recherches sur la transformation de l'oxygène en ozone par l'effluve électrique, en présence d'un corps étranger. *Comptes rendus*, XCI, 762.
- De la recherche des composés gazeux, et de l'étude de quelques-unes de leurs propriétés à l'aide du spectroscope. *Comptes rendus*, XCII, 134.
- HOUZEAU. — Appareils producteurs d'ozone. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XXII, 153.
- HUMBOLDT (DE) et GAY-LUSSAC. — Sur l'inflammation des mélanges gazeux par l'étincelle. *Ann. de chim. et de phys.*, [1], LIII, 239, 1815.
- JAMIN. — Polarisation des électrodes. *Comptes rendus*, XXXVIII, 390, 443.
- MATTEUCCI. — Vérification des lois de Faraday. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], LVIII, 78; LXXI, 108; LXXIV, 105.
- Études sur le travail chimique intérieur des piles. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], LVIII, 76.
- MORREN. — De quelques combinaisons gazeuses opérées sous l'influence électrique. *Comptes rendus*, XLVIII, 342.
- PERROT. — Actions chimiques de l'étincelle d'induction de l'appareil de Ruhmkorff. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], LXI, 161.
- SIEMENS. — Appareil producteur d'effluves électriques. *Pogg. Ann.*, CII, 120 (note).
- THÉNARD (A.). — Appareil propre à soumettre les gaz et les vapeurs à l'effluve électrique. *Comptes rendus*, LXXV, 118.

## CHAPITRE V

### ACTION DE LA LUMIÈRE SUR LES CORPS

#### § 35. — EFFETS GÉNÉRAUX PRODUITS PAR LES RAYONS LUMINEUX.

Lorsqu'une onde lumineuse s'éteint en tombant à la surface d'un corps, sa force vive ne s'anéantit pas ; il y a transformation du travail, et une vibration plus lente que celle qui anime l'éther de l'onde lumineuse est imprimée à la masse pesante ; tantôt les parties superficielles de la substance que l'on considère sont les seules qui soient perméables à la lumière, tel est le cas des matières opaques ; tantôt l'onde lumineuse se propage librement à l'intérieur du corps. Dans tous les cas, la vibration nouvelle qu'éprouve la substance sur laquelle la lumière tombe, se traduit au dehors, soit par une élévation de température, soit par une modification moléculaire de la matière soumise à l'expérience, soit enfin par une désagrégation des particules complexes, c'est-à-dire par une combinaison ou par une décomposition. MM. Bunsen et Roseoë ont constaté, en particulier, que l'éclat d'une source de lumière diminue toutes les fois qu'elle détermine une combinaison, ce qui montre bien qu'une partie de la force vive de l'onde lumineuse se convertit en travail chimique. Du reste, les réactions ne s'accomplissent pas toujours sous l'influence de vibrations identiques les unes aux autres ; les rayons violets ou ultra-violets sont, dans la majorité des cas, les plus efficaces, mais les autres possèdent aussi une action qu'il est facile de mettre en évidence. Examinons pour cela quelques-uns des phénomènes déterminés par la lumière.

**Modifications allotropiques.** — Tantôt elles consistent en un simple changement de forme cristalline : ainsi des cristaux prismatiques de sulfate de nickel ou de séléniate de zinc se transforment par l'action de la lumière en octaèdres à base carrée. Tantôt la transformation est plus profonde : le phosphore, par exemple, enfermé dans un tube vide devient rouge du côté frappé par la lumière, surtout par les rayons violets. M. Draper a pu examiner l'effet produit par les différentes vibrations lumineuses en faisant tomber un spectre bien pur sur une lame de phosphore coulée entre deux plaques de verre ; en dissolvant ensuite le phosphore non altéré, il put obtenir une image spectrale sur laquelle il était possible de distinguer les raies obscures du spectre solaire.

Une solution de soufre dans le sulfure de carbone dépose du soufre insoluble à l'endroit frappé par un faisceau concentré de lumière solaire ; on constate en même temps que les parties extrêmes du spectre, et tous les rayons ultra-vio-

lets sont absorbés et manquent dans le faisceau émergent. Une dissolution de phosphore se comporte d'une manière analogue, mais avec elle, les rayons ultra-violetes sont seuls absorbés.

Certains carbures d'hydrogène éprouvent des condensations moléculaires; le fait se produit surtout avec les carbures pyrogénés fluorescents, tels que l'anthracène.

Enfin, le phénomène que présentent le soufre et le phosphore qui, après avoir subi l'action de la lumière, deviennent insolubles dans des liquides qui les retenaient en grande quantité auparavant, se rencontre encore dans les corps composés. Le bitume de Judée qui, soluble dans l'huile de naphte, y devient insoluble après avoir été frappé par la lumière, en est un exemple remarquable. Tous les procédés de photographie au charbon sont fondés sur un phénomène semblable, la propriété que présente la gélatine imprégnée de bichromate de potasse de devenir complètement insoluble dans l'eau, partout où la lumière a pu faire sentir son action.

Quant au chlore, que M. Draper avait cru susceptible d'éprouver sous l'influence des rayons solaires une aptitude plus grande à la combinaison, il ne doit cette propriété, comme l'ont montré MM. Freney et Becquerel, qu'à des traces d'acide hypochloreux, formées aux dépens d'un peu d'humidité contenue dans le gaz imparfaitement desséché. Les mesures thermiques de M. Berthelot confirment entièrement cette manière de voir.

#### Combinaisons déterminées par l'énergie lumineuse.

Les rayons lumineux déterminent parfois une combinaison immédiate de deux éléments qui, dans l'obscurité, pourraient indéfiniment demeurer mélangés sans agir l'un sur l'autre. Un mélange à volumes égaux de chlore et d'hydrogène, par exemple, se transforme instantanément en acide chlorhydrique sous l'influence de la lumière du soleil, de la lumière électrique, ou de la flamme de magnésium; cette combinaison, très lente à la lumière diffuse, ne s'effectue pas dans l'obscurité. Cet effet, qui est absolument le même que produirait une élévation de température de 125 degrés, n'est cependant pas dû à l'action de la chaleur qui accompagne les rayons de lumière, car il a lieu encore si l'on prend soin de maintenir le mélange gazeux constamment refroidi.

Comparaison de l'énergie des divers rayons colorés. — MM. Favre et Silbermann ont cherché à comparer, à l'aide du mélange de chlore et d'hydrogène, l'énergie de l'action qu'exercent les divers rayons colorés. Ils enfermaient le mélange dans cinquante petites éprouvettes en verre, placées l'une à côté de l'autre dans une cuve de verre remplie d'eau salée, et sur la paroi de laquelle on faisait tomber un spectre convenablement étalé; chaque éprouvette était entièrement couverte par des rayons que l'on pouvait regarder comme ayant tous sensiblement la même couleur, ou plutôt la même réfrangibilité. Les éprouvettes, d'abord placées dans l'obscurité, étaient exposées toutes au même moment à la lumière du spectre, et l'action de chaque couleur était mesurée par



l'ascension du liquide dans l'éprouvette correspondante; le niveau indiquait à chaque instant l'action relative des divers rayons pendant le même temps; enfin on obtenait la courbe des intensités d'action des diverses couleurs, en portant sur le point que chacune d'elles occupe dans le spectre, une perpendiculaire égale à la hauteur du liquide dans le tube correspondant. Ces savants constatèrent que la courbe ainsi tracée présente toujours un maximum, dont la position, ainsi que les intensités relatives d'une même région du spectre, varient avec le moment de la journée auquel on opère, et avec l'état du ciel.

Expériences de MM. Bunsen et Roscoë. — La présence d'une faible quantité d'un gaz étranger dans les éprouvettes, ou même de l'excès d'un des gaz qui constituent le mélange, influe notablement sur les résultats. Pour éliminer toute cause d'erreur, et obtenir dans les mesures la plus grande exactitude, MM. Bunsen et Roscoë ont repris les expériences de Favre et Silberman, en se servant comme mélange sensible de celui que donne l'électrolyse



FIG. 63.

d'une solution d'acide chlorhydrique, contenant environ 30 centièmes d'acide anhydre, et dont la densité est 1,148. On ne recueillait les gaz que lorsque tout l'air que le liquide pouvait dissoudre avait été chassé, et que la dissolution était elle-même saturée de chlore et d'hydrogène. Ce mélange gazeux qui, à la température ordinaire, peut demeurer vingt-quatre heures dans l'obscurité sans présenter aucune trace de combinaison, est cependant assez sensible pour détoner sous l'influence d'une très faible lumière diffuse.

MM. Bunsen et Roscoë faisaient dégager le gaz pur provenant de l'électrolyse, dans une éprouvette réunie par le haut avec un tube laveur, suivi lui-même d'un tube horizontal terminé par un robinet en verre *r* (fig. 63), dans lequel s'engageait la partie essentielle de l'appareil. Celle-ci est un tube de verre recourbé comme le montre la figure, portant un renflement *a* d'environ 7 centimètres cubes, à moitié rempli d'eau. Son extrémité *b* vient s'engager par un bouchon dans un entonnoir que suit un tube horizontal AB, fixé sur une échelle graduée, et terminé par un renflement *d*, semblable au premier, et comme lui, partiellement rempli d'eau. Ce dernier communique à l'aide d'un caoutchouc avec un vase plein de charbon de bois imprégné de potasse, et destiné à absorber le chlore qui se dégage. Le gaz était soumis à l'action de la lumière dans la boule *a*, et toute la partie occupée par l'eau chlorée était revêtue extérieurement de noir de fumée, pour que la lumière agisse seulement sur le mélange gazeux, et non sur la dissolution.

Pour faire une expérience, on dirige d'abord le gaz dans l'appareil, de manière à le bien purger d'air et à saturer l'eau qui s'y trouve, opération qui demande plusieurs jours; on ferme alors le robinet *r*, et l'on note la division de

l'échelle AB qui correspond au niveau de la colonne d'eau venant du renflement *d*; enfin on fait agir la lumière. Le déplacement de la colonne d'eau dans AB fait connaître la quantité du mélange qui s'est transformée en acide chlorhydrique et qui s'est dissoute dans l'eau de *a*.

Quelque constante que soit la source lumineuse employée par ces savants, ils ont constaté que son action, d'abord lente, s'accélère peu à peu et qu'elle atteint au bout de quelques minutes, un maximum qui dès lors demeure invariable; les mesures ne doivent être faites que lorsque ce maximum est atteint.

MM. Bunsen et Roscoe appellent *induction photochimique* l'acte par lequel l'aptitude à la combinaison est augmentée. Le temps nécessaire au développement complet de cette induction est très variable avec les circonstances; il est d'autant plus grand que la colonne gazeuse soumise à l'action de la lumière est plus longue, celle-ci n'agissant que sur les premières couches de gaz qu'elle traverse, mais il diminue à mesure que l'intensité de la lumière va en croissant.

La présence d'un excès de chlore, d'hydrogène ou d'un gaz étranger, ralentit la combinaison sous l'action de la lumière. Il a été constaté par exemple, qu'un excès de 3 millièmes d'hydrogène, en volume, diminue le maximum de l'induction dans le rapport de 100 à 37,5; 5 millièmes d'oxygène l'abaissent de 100 à 9,7; 13 millièmes de 100 à 2,7; 0,010 de chlore en excès le réduisent de 100 à 60,2. La présence d'un gaz étranger dans le mélange abandonné quelque temps à l'obscurité, lui donne en outre la propriété d'atteindre le maximum d'induction beaucoup plus vite qu'il ne le fait quand il est pur. Il suffit, pour produire cet effet, qu'il se soit introduit quelques billionnièmes d'air.

L'action photochimique des diverses parties du spectre solaire présente plusieurs maxima en allant du rouge au violet; le plus grand est placé entre les raies G et H; le plus petit au voisinage de I. L'influence décroît plus rapidement et plus régulièrement quand on se rapproche du rouge, que lorsqu'on va du côté du violet.

#### Décompositions.

*Matières minérales.* — Réductions. — Les décompositions effectuées par la lumière présentent aussi de nombreuses particularités intéressantes. On sait, par exemple, qu'elle possède la propriété de décomposer un certain nombre de sels métalliques, tels que ceux d'argent, propriété sur laquelle est basée la formation des images photographiques; les sels d'or éprouvent une action analogue, ainsi que les chlorure, bromure et iodure cuivreux qui noircissent sous l'action des rayons du soleil. La lumière réduit certains sels d'urane, de chrome, de sesquioxyde de fer, etc., décomposition utilisée encore pour produire des images; certains sels de sesquioxyde de fer, en particulier, deviennent sels de protoxyde: ainsi, l'oxalate de peroxyde de fer, par exemple, donne des cristaux vert-émeraude qui noircissent à la lumière comme le chlorure d'argent, et qu'alors l'eau dissout seulement en partie en laissant un dépôt jaune et insoluble d'oxalate de protoxyde; une moitié d'un cristal donné, protégée par un écran, reste intacte, tandis que l'autre, exposée aux rayons directs du soleil, noircit rapidement. On obtient très aisément une surface sensible à la lumière,

en imbibant du papier avec une solution renfermant 10 grammes de perchlorure de fer, 5 d'acide oxalique et 100 d'eau, puis le faisant sécher et le conservant dans l'obscurité. Si l'on applique contre ce papier un dessin fait sur calque ou sur papier huilé, et par-dessus une lame de verre, puis qu'on expose le tout aux rayons du soleil, la réaction est terminée au bout de 15 à 30 secondes en été, de 40 à 70 en hiver; à l'ombre et par un temps clair, il faut de 2 à 6 minutes, de 15 à 40 si le ciel est couvert. Une fois l'action lumineuse subie par le papier, on le passe dans un bain de prussiate de potasse à 15 ou 18 pour 100, puis on le lave à grande eau; on l'introduit ensuite dans un bain renfermant 8 à 10 centièmes d'acide chlorhydrique, enfin, on lave et on sèche; le dessin est reproduit en traits bleus. Sous l'action des rayons lumineux, le perchlorure de fer s'est changé en protochlorure soluble dans le prussiate jaune de potasse; il ne reste donc de perchlorure inattaqué que sur les parties qui correspondent aux noirs, parties qui, précisément, passent au bleu sous l'action du ferrocyanure de potassium.

La décomposition des matières oxydées se fait avec une égale facilité. L'acide azotique anhydre, se dédouble en oxygène et acide hypoazotique; l'acide monohydraté, lui aussi, dégage lentement de l'oxygène. Toutefois, en ce qui concerne l'acide anhydre, la lumière ne joue qu'un rôle accélérateur, la décomposition ayant lieu, très lentement à la vérité, en l'absence de toute lumière.

Expériences de M. Tyndall. — Dans certains cas, une ou plusieurs des substances en lesquelles la lumière sépare un composé, sont comparativement peu volatiles; cela a lieu en particulier quand les produits de décomposition exigent pour conserver l'état gazeux, une quantité de chaleur supérieure à celle qui est nécessaire pour maintenir sous forme de vapeurs les composés desquels ils proviennent. Si donc l'espace dans lequel les nouveaux corps prennent naissance est à une température convenablement choisie, au lieu de rester gazeux, ils se précipitent en petites masses liquides, qui constituent une sorte de nuage sur le trajet du rayon lumineux, cause de la décomposition; cela fournit un moyen de mettre en évidence des actions chimiques qui échapperaient à un autre procédé d'investigation.

M. Tyndall a indiqué un certain nombre de liquides qui se prêtent très bien à ces expériences. Si après avoir purifié de l'air avec soin des matières solides qu'il tient en suspension, et cela en le filtrant sur une colonne d'ouate, on lui fait traverser un petit tube renfermant du nitrite d'amyle  $C^{10}H^{14}O, AzO^3$ , il se charge de vapeurs de ce liquide; si de là on le dirige dans un grand tube horizontal fermé par des glaces, on n'aperçoit rien de particulier à son intérieur; mais si l'on y fait arriver alors un faisceau de lumière électrique, disposé de telle sorte que les rayons légèrement convergents forment leur foyer dans la vapeur, vers le milieu du tube, on observe que celui-ci reste obscur pendant quelques instants très courts, puis que tout à coup le faisceau de lumière traverse un nuage blanc lumineux qui dissipe l'obscurité. La lumière a décomposé très rapidement une partie du nitrite, formant devant elle une quantité de petites gouttelettes liquides qui font rayonner le faisceau et le rendent apparent, tandis qu'il reste invisible s'il ne tombe pas sur une matière différente d'un gaz. C'est

cette dernière raison qui fait que nous ne percevons pas l'espace, quoiqu'il soit traversé par les rayons de toutes les étoiles, pas plus que nous ne percevons l'éther qui constitue la lumière par ses vibrations.

L'extrémité du tube la plus éloignée de la lampe qui sert de source lumineuse, ne présente pas de nuage, parce que la très petite quantité du faisceau qui est susceptible de décomposer la vapeur, est entièrement absorbée dans la première portion du tube. La lumière solaire agit comme celle d'une source artificielle mais avec bien plus d'énergie.

Si l'on opère avec le nitrite de butyle, l'action est à peine sensible ; mais, dès qu'on introduit dans le tube quelques bulles de gaz acide chlorhydrique, elle devient presque instantanée et l'on obtient un abondant précipité formé de nuages très denses. Cette énorme augmentation de l'effet produit, est due à l'acide chlorhydrique, qui met à profit le commencement de décomposition produit par les ondes lumineuses.

Il est à noter qu'un faisceau lumineux qui a traversé une couche de liquide est devenu sans action sur le gaz qui en provient ; toutes les ondes possédant une action décomposante, sont en effet absorbées par le liquide, qui retient et transforme les rayons de même réfrangibilité que ceux arrêtés par la vapeur. En opérant avec de l'hydrogène au lieu d'air, on observe de curieux effets, dus à la chute des nuages à travers les gaz très légers dans lesquels ils flottent ; la teinte du nuage est d'autant plus blanche, et sa texture est d'autant plus délicate, que le mélange de gaz et de vapeurs soumis à l'action de la lumière est plus raréfié.

M. Tyndall a obtenu des résultats analogues avec des liquides fort différents, tels que l'iodure d'allyle, la benzine, le sulfure de carbone, l'éther benzoïque, l'iodure d'isopropyle, etc.

*Matières organiques.* — Si des composés minéraux nous passons aux substances organiques, nous trouvons que, sur ces dernières, la lumière exerce aussi parfois une action énergique ; les solutions aqueuses ou alcooliques des matières végétales sont altérées d'une manière plus ou moins rapide, et en général, une couleur végétale est détruite par un rayon de couleur complémentaire à la sienne, c'est-à-dire par celui qu'elle absorbe le plus aisément ; les solutions alcalines de chlorophylle en particulier, qui se conservent sans aucune altération dans l'obscurité au contact de l'air, se décolorent complètement au bout de peu de jours quand on les expose à la lumière solaire ; il y a dans ce cas, fixation d'oxygène et formation d'acide carbonique. C'est la réaction inverse de celle que produit cette même chlorophylle dans le végétal vivant ; l'acide carbonique est en effet décomposé avec dégagement d'oxygène, sous l'influence des rayons compris entre le jaune et le vert, et facilement absorbés par la matière verte, tandis que la lumière bleue, violette ou rouge est à peu près sans action.

Le coton-poudre se décompose de lui-même sous l'influence de la lumière diffuse. M. Chevreul en a pu conserver pendant dix ans dans l'obscurité, sans qu'il s'altère, tandis qu'à la lumière il donne une atmosphère rougeâtre, et une matière gommeuse, en même temps que les parois du flacon se recouvrent de petits cristaux d'acide oxalique. M. Raoult a montré qu'à la lumière du jour

une solution de sucre de canne se transforme lentement en glucose. Le bleu de Prusse placé dans le vide et exposé à la lumière, blanchit d'abord, puis ensuite il devient brun en perdant du cyanogène ou de l'acide cyanhydrique; il en est de même des iodures alcooliques d'éthyle, de méthyle, etc., qui, parfaitement incolores tant qu'ils restent dans l'obscurité, deviennent bruns et opaques sous l'influence des rayons solaires, par suite de la séparation d'une partie de leur iode qui se dissout dans le liquide non encore décomposé.

Une solution alcoolique de tannin qui, à l'air, se conserve indéfiniment sans s'oxyder quand on la maintient dans l'obscurité, absorbe très rapidement l'oxygène dès qu'on la met à la lumière, et fournit de l'acide carbonique. Les solutions aqueuses se comportent de même, mais il faut prendre soin de les soustraire à l'action des mucédinées qui les détruisent rapidement.

L'iodure d'amidon en solution aqueuse est promptement décoloré par la lumière blanche. Les rayons les plus actifs sont le jaune et le vert, le violet semble au contraire favoriser la coloration.

Enfin, certaines combinaisons de matières organiques et de substances minérales sont beaucoup plus sensibles à l'action de la lumière que les corps composants pris isolés; telle est, par exemple, la gélatine bichromatée. Les matières organiques capables de réduire le chlorure d'argent, quand on le fait bouillir avec elles, favorisent aussi beaucoup sa décomposition sous l'influence des rayons lumineux, et si l'on ajoute ces substances au chlorure, après qu'il a déjà subi l'action de la lumière, elles constituent ce qu'on appelle un révélateur. Leur rôle est mis nettement en évidence par l'iodure d'argent qui, très peu sensible quand il est pur, jouit à un très haut degré de la propriété de donner de l'argent réduit, sous l'influence des révélateurs, organiques ou non. D'une façon générale, les sels d'argent, même les moins sensibles quand ils sont purs, deviennent très facilement impressionnables lorsqu'on les met en contact avec une substance organique; cette propriété est excessivement précieuse au point de vue des opérations photographiques.

**Influence de la couleur des rayons.** — En définitive, l'action chimique de la lumière s'étend à un très grand nombre de corps, et la couleur des rayons lumineux joue un rôle capital; quelquefois même certains d'entre eux exercent une action inverse de celle que produisent les autres: ainsi une couche épaisse d'iodure d'argent, exposée d'abord à la lumière violette, puis ensuite à des rayons rouges, devient, par l'action de ces derniers, incapable de subir dans l'obscurité l'influence des réducteurs, tandis qu'elle y serait restée très sensible si on l'avait éclairée seulement par la première source de lumière. M. Cailletet a constaté de même, qu'en plaçant sous une cloche en verre vert, éclairée par les rayons directs du soleil, une éprouvette contenant de l'air pur et une feuille, on obtient après quelques heures, une quantité d'acide carbonique peu inférieure à celle qui serait produite par la même feuille dans l'obscurité absolue. Cette singulière propriété de la lumière verte, contraire à celle des autres rayons colorés qui ont une action plus ou moins active sur la décomposition de l'acide carbonique par les végétaux, doit produire, au bout de peu de temps, l'étiollement des plantes sur lesquelles elle agit; aussi M. Cailletet pense-t-il

qu'elle est la cause de ce fait, que la végétation est généralement languissante et chétive sous les grands arbres, quoique l'ombre qu'ils portent soit souvent peu intense.

Dans ses expériences sur la décomposition de l'acide iodhydrique, M. Lemoine a constaté que la réaction, sensiblement nulle dans le rouge et le vert, s'accomplit aisément dans le violet et dans le bleu; les rayons violets ont le plus souvent l'action la plus intense, et le maximum d'énergie chimique se trouve même, pour la plupart des cas, appartenir à la portion ultra-violet du spectre. Toutefois ce maximum éprouve des variations de position et d'intensité qui tiennent à la composition même de la lumière de la source que l'on emploie, comme l'ont montré les expériences de Favre et Silbermann, ainsi que celles de MM. Bunsen et Roscoe (p. 293).

**Différences qui existent entre l'action de la chaleur et celle de la lumière. —**

Une décomposition peut avoir lieu de deux manières bien différentes, suivant qu'elle s'effectue sous l'action de la lumière, ou par l'influence de la chaleur; M. Lemoine a constaté, par exemple, que l'acide iodhydrique gazeux qui, lorsqu'il est pur, se conserve à l'obscurité sans altération aucune, éprouve, dès que la lumière intervient, une décomposition rendue manifeste par l'iode qui est mis en liberté; elle est d'ailleurs illimitée, car l'iode et l'hydrogène ne se combinent pas sensiblement à froid sous l'influence de la lumière. Cette réaction est lente, même en plein soleil, car, selon toute apparence, l'action chimique de la lumière s'exerce seulement sur les premières couches de gaz, comme cela résulte d'ailleurs des expériences de MM. Bunsen et Roscoe citées plus haut; mais pendant une expérience qui dure des semaines entières, la mobilité du gaz renouvelle les portions en contact avec la surface, et permet ainsi à la décomposition de se compléter peu à peu, si bien qu'en un mois d'insolation on décompose à la température ordinaire les 0,80 d'une masse d'acide iodhydrique gazeux. L'action de la lumière se montre ici comme bien autrement énergique que celle de la chaleur, car en chauffant, pendant un mois, de l'acide iodhydrique à 265 degrés on n'en détruit que 0,02, et 0,20 au bout de plusieurs heures de chauffe à 440 degrés.

Cette différence remarquable peut trouver une explication dans ce fait, que lorsqu'on opère avec l'aide de la chaleur, comme l'iode et l'hydrogène se combinent directement quand on les chauffe (p. 201), il existe à toutes les températures deux actions inverses qui tendent, l'une à détruire, l'autre à reformer le composé; de là une décomposition limitée, c'est-à-dire une tension de dissociation à toute température. Avec la lumière, au contraire, la décomposition n'est pas limitée par l'action inverse, puisque l'iode et l'hydrogène ne se combinent pas à froid sous son influence; de là résulte la différence profonde que nous venons de signaler.

## BIBLIOGRAPHIE

- BEQUEREL (E.). — Impressions colorées produites par l'action chimique de la lumière. *Comptes rendus*, XLII, 81.  
— *Traité de la lumière*, t. II.

- BERTHELOT. — Action de la lumière sur le chlore. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], V, 318.
- BOXET. — Décomposition spontanée du coton-poudre sous l'influence de la lumière diffuse. *Comptes rendus*, LIII, 405.
- BUNSEN et ROSCOE. — Actions chimiques produites par la lumière. *Pogg. Ann.*, C, 43, 481; CI, 235; CVIII, 193; *Philosophical Transactions*, 1859, 890.
- CAILLETET. — Décomposition de l'acide carbonique par les végétaux sous l'influence de la lumière. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], XII, 355.
- De l'influence des divers rayons colorés sur la décomposition de l'acide carbonique par les plantes. *Comptes rendus*, 19 août 1867.
- CHASTAING. — Étude de la part de la lumière dans les actions chimiques et en particulier dans les oxydations. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], XI, 145.
- CHEVREUL. — Circonstances de l'action chimique de la lumière sur les corps. *Comptes rendus* XLVII, 1006.
- CLOEZ et GRATIOLET. — Sur la végétation des plantes submergées. *Ann. de chim. et de phys.* [3], XXXII, 41.
- DRAPER. — Action de la lumière sur le phosphore, etc. *Philosoph. Magazine*, septembre 1855.
- Actions chimiques de la lumière solaire. *Bulletin de la Société photographique*, VIII, 17.
- FAYRE et SILBERMANN. — Actions chimiques produites par la lumière. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XXXVII, 500.
- HERSCHELL. — Action de la lumière sur la racine de galée. *Philos. Transactions*, 1842.
- JODIN. — Action chimique de la lumière sur quelques principes immédiats des végétaux. *Comptes rendus*, LIX, 857.
- JOURDAIN. — Sensibilité du protochlorure de cuivre à l'action de la lumière. *Comptes rendus*. XLVIII, 921.
- LEMOINE. — Action de la lumière sur l'acide iodhydrique. *Comptes rendus*, LXXXV, 144.
- MORREN. — Réactions chimiques produites par la lumière solaire. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XXI, 323.
- PELLET. — Action de la lumière sur le perchlorure de fer. *Revue scientifique*, 6 avril 1878.
- PHIPSON. — Action de la lumière sur les oxalates de fer. *Comptes rendus*, LI, 831.
- POITEVIN. — Action de la lumière sur un mélange de perchlorure de fer et d'acide tartrique. *Comptes rendus*, LII, 94.
- RAOULT. — Transformation du sucre sous l'influence de la lumière. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XXIII, 299.
- TYNDALL. — Nouvelle série de réactions chimiques produites par la lumière. *Proceedings of the Royal Society*, n° 108; *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XVI, 491.
- Les rayons chimiques et la lumière du ciel. *Revue des cours scientifiques*, 6<sup>e</sup> année, n° 16 (20 mars 1869)

## CHAPITRE VI

### DIFFUSIBILITÉ ET PERMÉABILITÉ DE LA MATIÈRE

#### § 36. — DIFFUSION DES LIQUIDES.

##### *Diffusion des liquides par contact direct.*

Lorsqu'on introduit dans un vase deux liquides de densités différentes, deux cas bien distincts peuvent se présenter. S'ils sont incapables de se dissoudre l'un l'autre, comme l'eau et le mercure, l'eau et certaines huiles grasses, etc., l'équilibre s'établit suivant les lois de l'hydrostatique, le plus lourd gagne le fond du vase, et la surface de séparation considérée à une certaine distance des parois est un plan horizontal; les choses restent indéfiniment en cet état tant que le vase reste en repos. Il n'en est plus de même si les liquides considérés peuvent se dissoudre réciproquement, si, par exemple, on emploie de l'eau pure et une dissolution saline; dans ce cas comme dans le précédent, on peut les superposer en prenant quelques précautions, mais au bout d'un temps plus ou moins long, la surface de séparation devient indécise; la substance saline la traverse pour se rendre dans l'eau placée au-dessus d'elle, et si l'on abandonne les choses à elles-mêmes, en l'absence de tout mouvement du vase, on finit par trouver en définitive que la surface de séparation des deux liquides n'existe plus, et que ceux-ci se sont mélangés de telle sorte que la masse présente en tous ses points la même composition. Il en est de même encore si, au lieu de l'eau pure et d'une solution saline, on emploie deux substances telles que l'alcool et l'éther. On donne le nom de *diffusion* à cette propriété que présente un liquide de se répandre dans un autre, de manière à former un milieu homogène; Graham l'a étudiée en employant l'un des procédés suivants :

*Expériences de Graham.* — 1° On remplit avec la dissolution acide, saline, etc., sur laquelle on veut opérer, de petites fioles de 114 centimètres cubes de capacité, et dont les cols ont 31<sup>mm</sup>,5 de diamètre, puis on les couvre d'une plaque de verre. La fiole est alors placée au fond d'un vase cylindrique dans lequel on introduit de l'eau, de telle manière que l'orifice de la fiole se trouve à 25 millimètres environ au-dessous de la surface de ce liquide; on enlève enfin la plaque de verre en prenant bien garde d'éviter toute secousse, puis on abandonne l'opération à elle-même; au bout d'un certain temps, on dose dans l'eau du vase cylindrique les quantités de sels, d'acides, etc., qui y ont pénétré par voie de diffusion.



2° Un vase cylindrique de 15 centimètres de hauteur sur 10 de diamètre reçoit d'abord 7 décilitres d'eau distillée; on introduit au fond, à l'aide d'un tube à entonnoir terminé par une pointe capillaire, un décilitre de la solution saline; enfin on abandonne l'opération à elle-même, puis au bout d'un temps déterminé, on analyse les couches successives, primitivement d'eau distillée, de manière à déterminer les quantités de matières salines ou acides qui auraient pu y passer. Graham a trouvé de cette façon que les différentes substances ne se diffusent pas toutes avec la même vitesse, que la vitesse de diffusion augmente à mesure que la température s'élève, et que celle-ci restant constante, la quantité de sel qui se diffuse en un temps donné, paraît proportionnelle au degré de concentration de la solution saline, c'est-à-dire à la quantité de sel dissous dans un litre d'eau; voici, du reste, quelques-uns de ses résultats :

	Diffusibilité.	Temps d'égale diffusion.
Acide chlorhydrique.....	1,000	1,000
Potasse.....	0,800	1,250
Azotate de potasse.....	0,567	1,770
— de soude.....	0,462	2,154
Sulfate de potasse.....	0,400	2,500
— de soude.....	0,326	3,067
— de magnésie.....	0,200	5,000
Chlorure de sodium.....	»	2,330
Sucre de canne.....	»	7,000
Albumine.....	»	40,000
Caramel.....	»	98,000

	Diffusibilité.	Température.
		Degrés.
Acide chlorhydrique.....	1,0000	15,5
— — .....	1,3545	27,0
— — .....	1,773 <sup>2</sup>	38,0
— — .....	2,481 <sup>2</sup>	49,0

Après avoir étudié la diffusion d'un sel dans l'eau, Graham étudia le cas où l'on met en présence plusieurs dissolutions salines, par exemple la diffusion d'un mélange d'eau de chaux et de sels de potasse, dans l'eau de chaux pure; il constata que la matière diffusée contient de la potasse, et avait cru retrouver dans ce phénomène une application des lois de Berthollet, application dans laquelle la diffusibilité aurait joué le même rôle que la volatilité ou l'insolubilité, dans les cas où les lois sont habituellement applicables.

*Expériences de M. Marignac.*— M. Marignac a examiné de son côté comment s'effectue la diffusion simultanée de plusieurs sels; ses recherches l'ont amené à conclure qu'il n'y a aucune différence dans la manière dont se comportent les dissolutions des sels doubles, d'une part, et de l'autre, les mélanges de dissolutions de sels non susceptibles de se combiner. Ce fait semble confirmer l'hypothèse, déjà autorisée, au moins dans certains cas, par les recherches thermiques, que les sels doubles ne se forment qu'au moment où la cristallisation s'effectue.

Il n'a trouvé aucune relation entre la diffusibilité simultanée de deux sels et leur coefficient de diffusibilité.

Quand on soumet en même temps plusieurs sels à la diffusion, celle du corps, le moins diffusible éprouve une augmentation légère à mesure que sa proportion s'accroît dans le mélange. D'une manière générale, on peut dire que le mélange de deux sels modifie peu la diffusion du plus diffusible d'entre eux, mais qu'il diminue notablement celle de l'autre; naturellement cet effet est d'autant plus marqué que la proportion du sel le plus diffusible est plus considérable.

La manière d'opérer de M. Marignac est la même que celle de Graham. On enfermait les dissolutions dans des flacons à large ouverture, remplis jusqu'à 2 centimètres des bords, puis on ajoutait de l'eau distillée avec grandes précautions et à l'aide d'une pipette effilée, jusqu'à ce qu'on atteigne l'orifice des flacons. Ceux-ci étaient alors placés, en évitant avec soin toute agitation, dans des bocaux de capacité dix fois supérieure et remplis d'eau distillée, puis on abandonnait l'expérience à elle-même, en maintenant constante la température extérieure. Au bout d'un certain temps, compris entre quatre jours et cinq semaines, on retirait doucement le vase intérieur et on analysait le liquide du bocal.

*Lois de la diffusion.* — Il résulte de l'ensemble de ces expériences que :

1° La diffusibilité permet de séparer les différents corps en groupes de substances également diffusibles, et il est à remarquer que les rapports de diffusibilité des diverses substances dépendent de poids égaux, et non pas de poids atomiques ou équivalents; ce sont en effet des liqueurs contenant les mêmes poids de matières différentes qui présentent la même diffusibilité. De deux sels, le plus dense est ordinairement le moins diffusible.

2° Quand la diffusion d'un sel s'effectue dans une dissolution d'un autre sel, celui-ci modifie en général la vitesse de diffusion du premier; de plus, comme des sels doubles se diffusent de la même manière que des mélanges de sels non combinés, il en résulte que la diffusion d'un sel double est égale à la somme des diffusions de ses deux éléments considérés isolément.

3° Les expériences de diffusion simultanée de plusieurs sels peuvent bien faire connaître leur ordre de diffusibilité propre, mais elles ne permettent pas de déterminer les rapports de diffusibilité. Les proportions suivant lesquelles deux sels mêlés se diffusent, sont toujours plus écartées l'une de l'autre que celles qui correspondraient à la diffusion de ces corps pris séparément; la différence diminue en général à mesure qu'on opère sur des liqueurs plus étendues, mais elle ne paraît pas tendre à s'annuler.

4° Enfin, la diffusion peut amener la décomposition de la substance considérée. Si en effet on met en présence d'eau pure une solution saline concentrée, les particules du corps diffusé se trouvent, au bout d'un certain temps, réparties dans un grand volume de liquide, c'est-à-dire qu'elles sont très écartées les unes des autres; le travail nécessaire pour produire cet écartement a été produit au moyen d'une certaine quantité de chaleur absorbée, quantité qui peut être plus grande que celle qui suffit pour provoquer la séparation du sel en ses éléments. Tout se passe en somme comme lorsqu'on étend une dissolution de beaucoup d'eau, et l'on a vu que dans ce cas (p. 244) la décomposition du sel dissous peut

avoir lieu; le bisulfate de potasse, par exemple, se séparera facilement par voie de diffusion en sulfate neutre et acide sulfurique libre.

#### Diffusion des liquides à travers une cloison perméable.

Lorsqu'au lieu de superposer simplement deux liquides de densité ou de nature chimique différente, on les sépare à l'aide d'une cloison mince et perméable aux deux liquides, il s'établit à travers elle deux courants de vitesses inégales et dirigés en sens contraire, le niveau monte peu à peu du côté de la cloison vers lequel est dirigé le courant le plus fort.

*Expériences de Dutrochet.* — Les plaques poreuses de matières minérales et certaines membranes organiques se comportent d'une manière tout à fait analogue quand on les emploie comme cloisons. Dutrochet qui, le premier, étudia ces faits en détail, constata que, contrairement aux idées de Poisson, ce passage des liquides à travers une cloison ne peut pas reconnaître pour cause une action capillaire, et il attribua ces phénomènes, qu'il désigna sous le nom générique de *phénomènes d'osmose*, à l'électricité; il appuyait son opinion sur le fait que les corps solides minéraux qui peuvent les produire, lors de la mise en contact de liquides hétérogènes, sont aussi les seuls qui peuvent leur donner naissance sous l'influence du passage d'un courant. L'appareil de Dutrochet, ou osmomètre, se composait d'une sorte de cloche ou de flacon sans fond A (fig. 64) de 150 à 200 centimètres cubes de capacité; sur la base on appliquait une rondelle solide, métallique ou non, percée de trous, et destinée à supporter une membrane B assujettie contre elle au moyen d'une ligature; dans la tubulure supérieure s'engageait un tube de verre divisé DE, ayant un diamètre intérieur égal au dixième de celui de la base; enfin, tout le système était soutenu par un trépied C à l'intérieur d'un vase cylindrique V. On plaçait dans la cloche la solution à étudier en la faisant arriver jusqu'au zéro de la graduation du tube, puis on versait de l'eau dans le vase extérieur jusqu'au même niveau; on observait alors un double courant, car en introduisant dans la cloche une dissolution de gomme arabique, par exemple, colorée par de l'indigo, à mesure que le niveau s'élevait dans le tube central, l'eau du vase extérieur se colorait en bleu. D'après cela, il existe donc, à travers la membrane deux courants inverses l'un de l'autre: l'un, plus fort, allant du liquide le moins dense au liquide le plus lourd; l'autre, plus faible, dirigé dans le sens opposé. La vitesse du courant le plus fort varie beaucoup

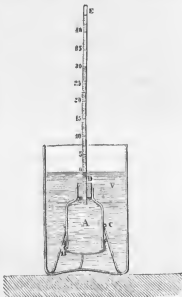


FIG. 64.

avec la nature de la substance contenue dans le vase intérieur; ainsi, Dutrochet a trouvé pour la valeur numérique du rapport des pouvoirs endosmotiques de quelques substances, les nombres suivants :

Albumine.....	12,00
Sucre.....	11,00
Gomme.....	5,17
Gélatine.....	3,00

Il varia beaucoup la nature de la membrane organique, et employa successivement comme cloisons perméables, des peaux de grenouille, de torpille, d'anguille, etc., la face interne tournée du côté de l'eau pure; la conclusion de ses expériences fut que la nature de la membrane exerce une très grande influence sur la direction et l'intensité du courant endosmotique, et que, les circonstances restant les mêmes, l'endosmose devient plus active à mesure que la température s'élève.

MM. Matteucci et Cima ont constaté de plus qu'il y a pour chaque membrane une position relative dans laquelle l'endosmose se fait d'une manière plus intense; avec les peaux, c'est en général de la face interne à la face externe qu'elle a lieu le plus aisément, mais si ces peaux sont sèches, il ne se manifeste plus aucune différence et l'endosmose n'a plus lieu.

**Relations entre la diffusion et l'endosmose.** — La diffusion et l'endosmose ne doivent pas être regardées comme deux phénomènes distincts l'un de l'autre; on entend généralement par faits de diffusion, ceux qui s'effectuent sur les liquides placés dans l'ordre de leurs densités et sans l'intervention d'aucun diaphragme, les phénomènes d'endosmose sont ceux que l'on observe avec des membranes ou des cloisons poreuses. Les deux ordres de faits doivent être rattachés à une seule et même cause dont les membranes n'empêchent pas le libre exercice, à la condition qu'elles soient perméables aux liquides; leur rôle est de faire prédominer l'un des deux courants, en raison de l'inégale perméabilité qu'elles présentent pour les deux liquides qu'elles séparent. Il peut même arriver que l'un de ces courants devienne nul sans que cela arrête l'endosmose; ainsi, non seulement quand l'endosmomètre contient une dissolution d'un colloïde tel que la gomme, l'eau passe aisément, quoique la diffusion de la gomme soit extrêmement faible; mais en plaçant au-dessus de la membrane un colloïde tout à fait insoluble et pulvérisé, comme de la gomme adragante, celui-ci en se gonflant atteste un passage rapide de l'eau, et cependant l'insolubilité de la matière colloïdale fait qu'il n'y a aucun mouvement possible de l'intérieur à l'extérieur de l'endosmomètre.

Il est à remarquer que les matières colloïdiales s'hydratent plus facilement dans l'eau pure que dans les dissolutions salines, d'où il résulte que la face externe de la membrane d'un endosmomètre en contact avec l'eau est plus hydratée que la face interne. Quand l'eau qui imbibé d'abord la paroi extérieure arrive à l'autre après avoir traversé toute l'épaisseur de la cloison, elle est partiellement absorbée par la solution que contient l'endosmomètre, de sorte que la surface interne de la membrane perd une partie de l'eau qui avait pénétré

jusqu'à elle; les couches voisines tendent continuellement à lui restituer cette eau qu'elle perd sans cesse, et cela constitue le courant osmotique. Si l'endosmomètre renferme une solution saline, la diffusion du sel à travers la membrane loin de favoriser l'endosmose, l'entrave au contraire, car elle tend à rendre constante la répartition à son intérieur des substances salines et de l'eau. Au contraire, les solutions colloïdiales ont une diffusibilité presque nulle, et ne traversent pas les diaphragmes, ce qui leur donne un grand avantage pour la production et la constatation des phénomènes d'endosmose.

En définitive, l'endosmose se présente comme un cas particulier de la diffusion, compliqué d'un phénomène de dissolution; en effet, quand deux liquides sont séparés par une cloison perméable, on peut regarder celle-ci comme un troisième liquide dans lequel les deux autres se dissolvent plus ou moins, de telle sorte qu'ils arrivent en communication l'un avec l'autre, soit par une des tranches intérieures de la cloison membraneuse, soit par une de ses faces. Ils se diffusent alors l'un dans l'autre, mais ce n'est pas leur rapport de diffusibilité qui joue le principal rôle au point de vue de l'endosmose; celle-ci dépend surtout de la facilité plus ou moins grande avec laquelle les deux liquides peuvent se transporter à travers la membrane qui les sépare.

Une cause perturbatrice dont il faut tenir compte dans certains cas, influe sur la vitesse du courant liquide qui sort de l'osmomètre ou *courant d'exosmose*; en effet, une partie de ce courant est bien due à la diffusion, mais une autre tient à la filtration du liquide à travers la membrane, sous l'influence de la pression exercée par la colonne liquide située au-dessus; cette pression, qui fait filtrer le liquide avec les sels qu'il tient en dissolution, fait que le courant d'exosmose paraît transporter une plus grande quantité de matières salines qu'il ne le fait réellement.

#### De la dialyse : ses applications.

La diffusibilité est, comme la solubilité, la volatilité, etc., une propriété générale de la matière; elle peut servir à caractériser les corps, et par suite être utilisée comme moyen d'analyse. Les différentes substances peuvent être classées au point de vue de leur vitesse de diffusion, c'est ainsi que, toutes choses égales d'ailleurs, la potasse se diffuse deux fois plus vite que son sulfate, et celui-ci deux fois plus vite à son tour que le sucre, l'alcool, le sulfate de magnésie, etc. Les matières dont la diffusion est très lente, se distinguent en ce qu'elles sont dépourvues de la propriété de cristalliser, telles sont la silice et l'alumine gélatineuses, l'amidon, la dextrine, les gommes, le caramel, l'albumine, la gélatine, les matières extractives animales ou végétales; c'est à ces dernières substances que Graham a donné le nom de matières *colloïdiales* ou de *colloïdes*, réservant le nom de *cristalloïdes* pour celles qui, cristallisant aisément, se diffusent aussi avec rapidité.

*Dialyse.*— Cette différence dans la vitesse de diffusion permet de séparer avec facilité les matières cristalloïdes des colloïdes, elle a donné lieu à une méthode analytique particulière, la *dialyse*.

Les premières expériences de dialyse furent faites tout simplement, en plaçant

les matières mélangées, au fond d'une éprouvette cylindrique de 12 à 15 centimètres de profondeur, et pleine d'eau distillée. Au bout de quelques jours de repos, les substances les plus diffusibles ont gagné le haut de l'éprouvette, et la couche inférieure, que l'on peut extraire à l'aide d'un siphon, contient les matières les moins diffusibles, qui se trouvaient primitivement mélangées avec les premières.

Graham se servit ensuite d'une membrane poreuse opposant aux colloïdes une barrière infranchissable; ce fut d'abord du papier à lettre mince et bien collé, actuellement on emploie toujours à cet usage le papier parchemin; on l'obtient en immergeant quelques instants dans un mélange froid de deux volumes d'acide sulfurique concentré avec un volume d'eau, une feuille de papier non collé et bien homogène, qu'on lave ensuite à grande eau pour lui enlever toute trace d'acide, et que l'on fait sécher. Ce papier parcheminé ne doit pas être poreux, ce dont on s'assure en passant une éponge mouillée sur l'une de ses

faces, il ne doit apparaître de l'autre côté aucune tache d'humidité. On l'applique alors qu'il est encore humide, sur un cercle de bois mince ou de verre A (fig. 65), on le relève sur les bords et on l'attache avec un fil. On forme ainsi une sorte de tamis B que l'on met à flotter dans un vase C plein d'eau pure. Le tamis contient la matière soumise à l'analyse, et à laquelle on donne une épaisseur de 10 à 12 millimètres tout au plus; les éléments diffusibles traversent le papier et passent dans l'eau, les autres restent sur



FIG. 65.

la membrane. Ainsi, par exemple, un demi-litre d'urine placée dans le dialyseur, abandonné en vingt-quatre heures tous ses éléments cristallisables à l'eau qui l'enveloppe; cette eau, évaporée au bain-marie, laisse comme résidu une matière blanche cristallisée, constituée en majeure partie par de l'urée.

La nature de la membrane que l'on emploie n'a pas d'influence notable, car si on la remplace par une gelée solide, la diffusion des matières salines à travers cette dernière, n'est pas sensiblement retardée, et les rapports de diffusibilité conservent à peu près la même valeur, comme le montrent les nombres suivants dans lesquels la diffusion est exprimée en grammes :

DIFFUSION EFFECTUÉE EN VINGT-QUATRE HEURES A UNE TEMPÉRATURE DE 10 A 15 DEGRÉS

Solution à 40 pour 100.	Sur papier parchemin.	Sur mucus animal.
Gomme arabique . . . . .	0,029	0,023
Glucose . . . . .	2,000	1,821
Sucre de canne . . . . .	1,607	1,753
Sucre de lait . . . . .	1,387	1,328
Mannite . . . . .	2,621	1,895
Glycérine . . . . .	3,300	2,554
Alcool . . . . .	3,570	2,900
Chlorure de sodium . . . . .	7,500	5,054

Le tableau ci-dessous exprime les rapports de diffusibilité à travers le dialyseur de papier parchemin, lorsqu'il est recouvert d'une couche de 1 centimètre d'épaisseur, renfermant 2 grammes de matière sèche pour 100 de la dissolution.

Sel marin.....	1,000
Acide picrique.....	1,020
Ammoniaque.....	0,847
Salicine.....	0,503
Sucre de canne.....	0,472
Amygdaline.....	0,311
Extrait de campêche.....	0,168
Cachou.....	0,159
Extrait de tournesol.....	0,019
Caramel épuré.....	0,005

*Préparation de substances à l'état colloïdal.* — L'emploi du dialyseur permet de préparer à l'état de pureté un certain nombre de matières colloïdiales qui sont retenues à sa surface, tandis que les cristalloïdes qui les accompagnent, traversent l'appareil. C'est même souvent le seul moyen d'obtenir ces colloïdes à l'état de pureté; nous en citerons quelques exemples :

Une dissolution de silicate de soude dans un grand excès d'acide chlorhydrique étendu, laisse sur le dialyseur de la silice pure et soluble dans l'eau.

Une solution d'alumine hydratée dans du chlorure d'aluminium, laisse de l'alumine soluble dans l'eau. Une solution d'acétate d'alumine modifiée par la chaleur, donne le même résultat.

Le sesquioxyde de fer colloïdal et soluble s'obtient par les deux mêmes procédés; le sesquioxyde de chrome, en dialysant une solution de cet oxyde hydraté dans le chlorure de chrome.

Une solution de bleu de Prusse dans l'acide oxalique abandonne le bleu sous la forme soluble et colloïdale.

Toutes ces matières colloïdes dissoutes dans l'eau donnent des liqueurs qui se coagulent immédiatement sous l'influence de la chaleur, ou de traces de substances salines.

Le stannate de soude dissous dans un excès d'acide chlorhydrique étendu une solution chlorhydrique d'acide titanique gélatineux ne renfermant pas plus de un centième de cet acide; une dissolution chlorhydrique de tungstate de soude à 5 pour 100, abandonnent leurs acides purs, sous la forme soluble dans l'eau, mais non coagulable par la chaleur ou des traces de sels.

Le même procédé permet de purifier la gélatine et de la dépouiller des matières salines solubles qui peuvent s'y trouver mélangées.

#### *Extraction de substances minérales dissoutes dans des matières organiques*

— La dialyse peut être encore employée à la séparation de l'acide arsénieux et des sels métalliques, d'avec les substances organiques, dans les recherches médico-légales. Cette méthode présente l'avantage de n'introduire dans les matières à essayer, ni sels minéraux, ni réactifs d'aucune espèce; le liquide organique est placé en couche de 10 à 12 millimètres d'épaisseur dans un dialyseur dont le

bassin contient environ quatre fois autant d'eau qu'il y a de liquide à l'intérieur de l'appareil; il suffit d'ailleurs de donner à la membrane un décimètre carré de surface.

*Osmogène.* — La diffusion a donné lieu non seulement à des procédés d'analyse comme nous venons de le voir, mais elle a trouvé encore une importante application industrielle; M. Dubrunfaut s'en est servi dès 1854 pour la purification de liquides saccharifères, son appareil connu sous le nom d'osmogène est fondé sur ce principe, et permet d'extraire des mélasses une certaine quantité de sucre cristallisable. La partie principale de l'osmogène est un cadre d'environ 1 mètre de long sur 0<sup>m</sup>,90 de large, dans lequel se trouve tendue une feuille de papier parchemin; d'un côté de cette membrane on produit un courant ascendant de mélasse, et de l'autre un courant descendant d'eau. La diffusion des matières salines s'effectue à travers la feuille de papier, et la séparation se fait d'autant mieux que la mélasse est plus concentrée et l'eau renouvelée plus souvent; une certaine quantité d'eau passe dans la mélasse, une portion des sels qui, se trouvant dans celle-ci se combinent au sucre en donnant des produits incristallisables, se diffuse dans l'eau, et par suite la cristallisation d'une partie du sucre contenu dans les mélasses devient possible. Un certain nombre de cadres sont appliqués l'un contre l'autre et fortement serrés, de manière à former de petites auges étanches; celles de rang impair contiennent de l'eau, celles de rang pair de la mélasse, de telle sorte que chaque auge de mélasse est entre deux autres remplies d'eau. Un canal amène de l'eau par la partie supérieure des auges à eau, un autre conduit situé à leur partie inférieure enlève la dissolution plus ou moins chargée de sels. Il en est de même des cadres à mélasse qui communiquent par le bas avec un distributeur commun; la mélasse purifiée sort à l'aide d'un canal unique par la partie supérieure des cadres, et peut être alors soumise à une nouvelle cristallisation.

### § 37. — DIFFUSION DES GAZ.

*Diffusion par contact direct.* — *Expérience de Berthollet.* — Nous avons vu que lorsqu'on superpose deux liquides capables de se mélanger, ils se diffusent l'un dans l'autre, et finalement donnent naissance à une masse dont la composition est constante en tous les points. Il en est aussi de même avec les gaz, et de plus leur mélange s'effectue avec une très grande rapidité, lors même qu'ils sont placés dans leur ordre de densité, le plus lourd à la partie inférieure, et qu'ils ne communiquent entre eux que par des ouvertures extrêmement étroites. On peut citer à ce sujet l'expérience célèbre de Berthollet : Deux ballons A, B, d'égale capacité (fig. 66), placés l'un au-dessus de l'autre, pouvaient communiquer au moyen d'un tube étroit C; le ballon inférieur était rempli d'acide carbonique, l'autre, d'hydrogène à la même pression et à la même température. L'appareil fut descendu dans une des caves de l'Observatoire, et quand il en eut pris la température, qui demeure invariable, on ouvrit les robinets R, R'; la diffusion fit qu'au bout de quelque temps, malgré la grande différence que présentent les densités des deux gaz, les deux ballons se trouvèrent remplis d'un



mélange homogène d'hydrogène et d'acide carbonique, et la pression n'avait pas changé à l'intérieur de l'appareil. La diffusion des gaz s'effectue donc de façon telle que, dans un mélange homogène de deux ou plusieurs de ces corps, la pression exercée par chacun d'eux sur les parois de l'enceinte qui les renferme, est la même que s'il en occupait seul la totalité; par conséquent un gaz se comporte en présence d'un autre gaz, tout comme il le ferait dans un espace vide à l'intérieur duquel il se répandrait en vertu de son élasticité. Il en est de même encore lorsqu'un des gaz du mélange diffère très notablement des autres par sa densité; la diffusion n'en est pas moins manifeste, comme cela ressort d'expériences de M. Merget sur la diffusion des vapeurs mercurielles.

*Expériences de M. Merget.* — L'expérience de Faraday, qui consiste à suspendre dans une fiole au-dessus d'une couche de mercure, une lame d'or qui ne blanchit que jusqu'à une certaine hauteur, semblait indiquer que les vapeurs mercurielles, à cause de leur densité très considérable, n'étaient pas susceptibles de se mélanger intimement à un gaz mis en

contact avec elles. Or, cette expérience ne prouve qu'une seule chose, c'est que la lame d'or est un réactif qui manque de sensibilité; M. Merget a démontré que la diffusion de ces vapeurs dans un gaz, obéit aux lois générales, en employant comme réactif l'azotate d'argent ammoniacal dont il imbibait des bandes de papier Berzélius; ce sel est réduit par les vapeurs de mercure, conformément aux lois de Richter, et le métal régénéré recouvre le papier qui finalement devient noir. On peut remplacer le papier imbibé de nitrate d'argent ammoniacal, qui est sensible à la lumière, par des papiers imprégnés de chlorures de platine ou de palladium.

En opérant à des températures comprises entre  $+24$  et  $-44$  degrés, il a constaté que la vaporisation du mercure est un phénomène parfaitement continu, qui n'est pas interrompu même par la solidification du métal; de plus, ces vapeurs ont un pouvoir diffusif considérable, car les papiers réactifs permettent d'en constater la présence dans l'atmosphère entière de locaux vastes et élevés, depuis le sol jusqu'au plafond, alors même que l'évaporation du métal n'a lieu que par une surface très peu étendue.

M. Merget a même appliqué la diffusion des vapeurs mercurielles à l'obtention de certaines images. C'est ainsi que, si l'on expose une épreuve positive sur verre ou même sur papier, aux vapeurs de mercure que l'argent réduit condense énergiquement, cette épreuve se charge de vapeurs métalliques; si on la presse alors sur une feuille sensibilisée avec un des réactifs ci-dessus indiqués, le mercure déposé réduit l'argent, et donne une image qui devient inaltérable

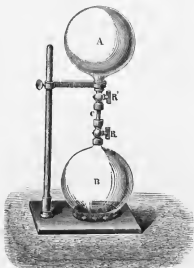


FIG. 66.

quand on la fixe après l'avoir virée en employant les procédés qui servent d'ordinaire pour faire des épreuves aux sels d'argent ; avec les chlorures d'or, de platine ou de palladium, on fixe le dessin par un simple lavage à l'eau. On obtient des images de même nature, en se servant de planches métalliques préparées pour la gravure, mais préalablement exposées aux vapeurs mercurielles.

M. Merget opère encore à l'aide d'un négatif sur papier, qu'il place sur une feuille imprégnée de nitrate d'argent ammoniacal ; puis il recouvre le négatif d'une plaque de cuivre amalgamé, sur laquelle il pose une brique chaude. Le mercure ne traverse pas l'encre lithographique ou typographique qui est grasse ; en réduisant le papier sensible il donne donc lieu à une image positive qu'il ne reste plus qu'à virer et à fixer. En remplaçant le négatif par une mince plaque de bois, on obtient, au bout de quelques minutes, une épreuve qui représente, avec une extrême fidélité, la structure du bois employé.

**Diffusion à travers des ouvertures très resserrées. — Vitesses d'effusion. —** Nous avons dit que la diffusion des gaz s'effectue, même à travers des ouvertures très resserrées. Les premières expériences sur ce sujet sont dues à Döbereiner, qui étudia ce qui se passe quand, plaçant de l'hydrogène dans une éprouvette légèrement fêlée sur la cuve à eau, ce gaz s'échappe, en même temps qu'un peu d'air passe dans l'éprouvette. Graham, voulant mesurer la vitesse avec laquelle cette diffusion s'effectue, chercha d'abord à apprécier la rapidité avec laquelle les différents gaz se précipitent dans un espace vide, ou passent sous une pression quelconque, à travers un orifice en paroi mince pratiqué dans une cloison ; il arriva à formuler cette loi, applicable à l'écoulement d'un gaz dans le vide ou *effusion*, et à sa diffusion dans un autre gaz : *les temps pendant lesquels passent des volumes égaux des différents gaz, c'est-à-dire les vitesses d'effusion, sont proportionnels aux racines carrées des densités de ces gaz.*

Il examina ensuite l'écoulement des gaz à travers des tubes capillaires, dont la résistance variait de 1 à 1000 (cette résistance étant, pour des tubes cylindriques, regardée comme directement proportionnelle à la longueur du tube), et trouva que *les vitesses d'écoulement propres aux différents gaz sont entre elles dans un rapport constant.*

Enfin, faisant varier la température et la pression des gaz considérés, il établit que *les vitesses de passage de volumes égaux d'air, à la même température, mais sous des pressions différentes, sont directement proportionnelles à la densité*, et que la chaleur diminue la vitesse d'écoulement, tout comme le ferait une diminution de force élastique ; la vitesse d'écoulement est donc toujours en rapport direct avec la densité, quelles que soient les causes qui modifient cette dernière. Il trouva, par exemple, que les vitesses d'écoulement de l'hydrogène et de la vapeur d'éther sont les mêmes, et qu'elles sont égales au double des vitesses de l'oxyde de carbone, de l'azote, ou du bioxyde d'azote ; celles de l'acide carbonique et du protoxyde d'azote sont les mêmes ; celles des vapeurs de brome ou d'acide sulfurique sont égales à celle de l'oxygène, etc.

**Diffusion à travers les cloisons poreuses. — Diffusiomètre de Graham. —** M. Graham chercha enfin à comparer entre elles les vitesses d'écoulement de gaz

qui se mélangent à travers une cloison poreuse. Il employait pour cela un diffusiomètre formé d'un tube cylindrique de verre, ayant environ 25 millimètres de diamètre intérieur et 250 de longueur. Ce tube était fermé à l'une de ses extrémités par un tampon de plâtre de 8 millimètres d'épaisseur, ou bien par une plaque de poterie non vernissée, ou enfin par une plaque de graphite comprimé, de  $1/2$  à 2 millimètres d'épaisseur, que l'on fixe avec un ciment résineux. On ne doit pas employer le graphite natif qui n'est pas perméable aux gaz.

Le tube fermé par du graphite, par exemple, ayant été rempli d'hydrogène sur le mercure, l'expérience montre que si l'on recouvre le graphite avec une feuille de gutta-percha, au bout de quarante à soixante minutes tout l'hydrogène s'est échappé à travers la cloison, il est remplacé par de l'air en quantité à peu près égale au quart de l'hydrogène sorti, et le mercure s'élève dans le tube. On peut se rendre compte de ce résultat, en observant que les particules constituantes du gaz sont projetées à travers les canaux ouverts de la substance poreuse; elles finissent par s'échapper, et en même temps le gaz qui constitue l'atmosphère environnante est transporté à son tour de la même manière à l'intérieur du tube où il remplace le gaz qui en sort. Si c'est le même gaz qu'on a des deux côtés de la cloison, les particules gazeuses entrent et sortent par les pores exactement dans les mêmes proportions, il n'y a donc, dans ce cas, ni changement de volume, ni aucun autre phénomène pour accuser le mouvement; si les gaz sont de nature différente ayant sensiblement même densité et même vitesse moléculaire, comme l'azote et l'oxyde de carbone, il y a encore simple échange de matière entre les deux gaz, sans qu'il y ait aucune modification dans le volume; enfin, si la densité et la vitesse moléculaire sont différentes, on observe une variation de volume.

*Vitesses de transpiration.* — Lorsqu'un gaz s'écoule dans le vide par un orifice très petit pratiqué en mince paroi, on peut déduire du théorème de Torricelli, la loi déjà énoncée plus haut, que la vitesse avec laquelle les différents gaz s'écoulent dans le vide est en raison inverse de la racine carrée de leurs densités. Quand l'écoulement a lieu par des tubes capillaires, les vitesses sont soumises à des perturbations, et si la longueur de ces tubes dépasse 4000 fois leur diamètre, on observe de nouveau un rapport constant entre les vitesses avec lesquelles s'écoulent les différents gaz. Ces nouveaux rapports, qui constituent pour Graham les lois de la *transpiration* des gaz, semblent indépendants de la nature du tube, ils ne sont pas fonction de la densité, et diffèrent absolument des vitesses d'effusion par un orifice en paroi mince. Ainsi, on trouve pour les vitesses de transpiration :

Oxygène.....	1
Chlore.....	1,5
Hydrogène.....	2,26
Éthylène.....	2,00
Ammoniaque.....	2,00
Cyanogène.....	2,00
Acide carbonique.....	1,376
Protocarbure d'hydrogène.....	1,815
Azote.....	1,100
Oxyde de carbone.....	1,100

**Vitesses de diffusion.** — Mais la résistance à l'écoulement dans un tube s'accroît très rapidement à mesure que le diamètre de celui-ci diminue, et il peut devenir assez fin pour opposer à l'écoulement un obstacle infranchissable; on peut alors se rendre compte de ce fait qu'une masse de tubes placés l'un à côté de l'autre, et tels que la somme de leurs sections constitue une grande surface, puisse être absolument imperméable aux gaz, si chaque tube considéré isolément est assez fin pour empêcher leur circulation à son intérieur: tels sont la terre cuite, le plâtre, le stuc, la craie, et surtout le graphite artificiel; ces matières forment des plaques imperméables aux gaz, en ce sens que l'écoulement d'une masse gazeuse à travers elles est tout à fait impossible, mais elles se laissent traverser facilement par voie de diffusion, c'est-à-dire par ce mode de passage dans lequel les particules constituantes du gaz sont projetées à travers les canaux ouverts de la substance poreuse et finissent par s'échapper, comme nous l'avons vu, suivant que l'on a des deux côtés de la cloison un même gaz ou deux gaz différents. En comparant la durée du passage de volumes égaux des différents gaz sous même pression à travers la plaque poreuse, Graham a trouvé que ces vitesses auxquelles il donne le nom de *vitesses de diffusion*, sont inversement proportionnelles aux racines carrées des densités, comme les vitesses d'effusion. On a trouvé, par exemple, sous une pression de 10 centimètres de mercure, en employant une plaque de graphite de  $\frac{1}{2}$  millimètre d'épaisseur :

	Vitesse d'écoulement.	Racine carrée de la densité.
Oxygène.....	1,000	1,000
Hydrogène.....	0,247	0,250
Acide carbonique.....	1,189	1,176

Au contraire, on trouve pour les vitesses d'écoulement par un ajutage capillaire:

Oxygène.....	1,000
Hydrogène.....	0,440
Acide carbonique.....	0,720

Ainsi, le temps qu'un gaz met à traverser une plaque de graphite, n'a aucun rapport avec celui qu'il emploie à s'écouler par un tube capillaire, mais il est étroitement lié à la racine carrée de la densité du gaz.

**Différents modes d'écoulement des gaz.** — En résumé, Graham trouve dans la diffusion des matières gazeuses trois cas à considérer :

1° L'écoulement à travers un orifice en mince paroi, ou *effusion*, qui suit la loi de la racine carrée des densités;

2° L'écoulement à travers une paroi constituée par des canaux capillaires, ou *transpiration capillaire*, dont la vitesse ne dépend en aucune façon de la densité du gaz;

3° L'écoulement à travers une paroi constituée par des canaux de diamètre trop étroit pour permettre la transpiration capillaire, écoulement qui constitue la *diffusion* proprement dite à travers les parois poreuses; elle se fait avec des vitesses inversement proportionnelles aux racines carrées des densités. Le graphite représente le type des corps qui ne se prêtent qu'à ce mode de passage, leurs canaux capillaires étant assez fins pour arrêter toute transpiration capillaire

Les deux derniers effets peuvent se superposer du reste, dans certaines substances telles que le stuc, qui permettent à la fois les deux modes de passage. Une plaque de stuc de 12 millimètres d'épaisseur, une plaque de biscuit de porcelaine de 2<sup>mm</sup>, 2, tout en laissant la diffusion moléculaire s'effectuer, ne mettent pas obstacle à la transpiration capillaire ; le biscuit laisse du reste passer par ses canaux capillaires, moins de gaz que le stuc.

**Mesure de la vitesse du mouvement particulière des gaz. — Expériences de Graham.** — La vitesse absolue du mouvement particulière peut se déterminer à l'aide d'une méthode analogue à celle qui a servi à la mesure de la vitesse de diffusion des liquides par exemple, en laissant le gaz que l'on considère se diffuser dans l'air, à travers une large ouverture. On peut employer à cet effet, comme l'a fait Graham, un cylindre de verre de 0<sup>m</sup>,57 de haut, d'abord rempli jusqu'au dixième de sa hauteur d'acide carbonique, et le reste d'air ; après un certain temps, on analyse l'air contenu dans le dixième supérieur du tube, et l'on y dose l'acide carbonique. Pour arriver jusque-là, cet acide a dû, en se diffusant à travers l'air, parcourir verticalement 513 millimètres, et l'expérience montre qu'un centième d'acide carbonique se diffuse jusqu'à cette hauteur en sept minutes. Une partie d'acide a donc parcouru par le fait de la diffusion, une distance moyenne de 0<sup>m</sup>,073 par minute. L'hydrogène, qui parcourt dans le même temps 0<sup>m</sup>,35, se diffuse donc cinq fois plus vite.

**Expériences de M. Bunsen.** — Les expériences de Graham, faites avec un simple tube de verre terminé d'un côté par un renflement, fermé à l'aide d'un tampon de substance poreuse, ont été reprises par M. Bunsen, à l'aide d'un appareil plus perfectionné, auquel il donne le nom de diffusiomètre. Cet instrument se compose d'un tube de verre M gradué en parties d'égal volume

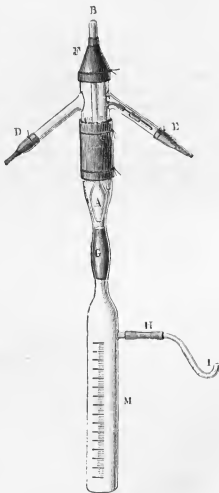


FIG. 67.

(fig. 67), fermé par un diaphragme de plâtre G, et relié hermétiquement par un caoutchouc à la pièce F, porte deux tubulures latérales et une supérieure. A l'aide

des tubulures D, E, on peut faire passer au-dessus du diaphragme poreux G, un courant d'un gaz déterminé, par l'intermédiaire d'un mince tube de caoutchouc C, fixé dans l'une, E, des tubulures. La tige B porte un bouchon A de verre rodé, qui sert, quand on l'abaisse ou quand on le relève, à interrompre ou à établir la communication entre le courant de gaz et le diaphragme poreux. Une tubulure latérale H, fermée par un robinet, permet de prendre du gaz à l'intérieur du tube M, qui par son extrémité inférieure ouverte, plonge dans une cuve profonde à mercure, et à l'aide d'une disposition spéciale, on peut élever ou abaisser rapidement le tube dans la cuve à mercure, de manière à maintenir constante la différence des niveaux.

M. Bunsen a trouvé que : 1° les parois du diaphragme poreux n'ont aucune action attractive particulière sur les gaz situés de part et d'autre de ce diaphragme, de sorte que celui-ci se comporte comme un système de tubes capillaires très fins ; 2° les vitesses avec lesquelles les gaz passent à travers la paroi poreuse sont, entre certaines limites de pressions, proportionnelles aux pressions partielles de chaque gaz des deux côtés de la paroi, et proportionnelles aussi à un coefficient de frottement, qui varie à la fois avec la nature du gaz et avec celle du diaphragme. C'est avec cet appareil, légèrement modifié, que Graham a établi les résultats exposés plus haut,

*Mesure de la densité de l'ozone.* — La loi de la diffusion moléculaire s'effectuant avec des vitesses inversement proportionnelles à la densité de chaque gaz, a reçu une application importante à la mesure de la densité de l'ozone. M. Soret, en comparant la diffusion de l'air ozonisé, à celle d'autres gaz de poids spécifiques connus, est arrivé à déduire de cette comparaison la densité de l'ozone, qu'il trouve être égale à une fois et demie celle de l'oxygène, c'est-à-dire par conséquent à 1,658. Le principe de la méthode employée par ce savant consiste à comparer la diffusion de l'air ozonisé à celle du chlore ou de l'acide carbonique, cette diffusion s'effectuant librement par une large ouverture ; or, on sait que, dans ce cas, la vitesse de diffusion est exactement en raison inverse de la racine carrée de la densité du gaz sur lequel on opère.

#### Perméabilité des parois poreuses.

*Expériences de M. H. Sainte-Claire Deville.* — M. H. Sainte-Claire Deville a étudié, d'une manière toute particulière, le rôle que jouent les parois poreuses de certains vases, sur le mouvement et la composition des gaz qui les traversent. Considérons un tube de terre poreuse, fermé à ses extrémités par deux bouchons traversés chacun par un petit tube de verre, et faisons passer dans l'appareil un courant d'hydrogène. Si le tube de dégagement est long de 1 mètre et plonge dans l'eau, tant que le courant d'hydrogène passe avec rapidité, on voit des bulles se dégager à l'extrémité de ce tube, mais au moment où l'on ferme brusquement le robinet d'arrivée du gaz, on voit l'eau monter rapidement de 60 ou 70 centimètres, puis redescendre lentement ; l'hydrogène a passé à travers les parois avec une rapidité excessive, tandis que l'air ne rentre

qu'avec une grande lenteur. Avec du gaz d'éclairage en place d'hydrogène, l'ascension de l'eau est beaucoup moindre; avec de l'acide carbonique elle est nulle; enfin, si d'autre part on dirige dans le tube un courant lent d'hydrogène, le gaz qu'on recueille sur la cuve à eau est, non pas de l'hydrogène, mais de l'air pur. On voit donc que le passage du gaz à travers la paroi, est bien en rapport avec sa densité, et que la vitesse de transmission indique la perméabilité de la paroi, relativement à chaque gaz.

Si le tube est placé dans un foyer incandescent, quoiqu'il soit traversé par



FIG. 68.

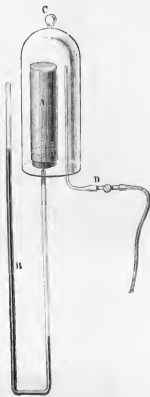


FIG. 69

un courant d'hydrogène, on recueille seulement à la sortie, un mélange d'acide carbonique et d'azote, c'est-à-dire les gaz produits de la combustion. Si l'on fait passer l'hydrogène sous une pression de 7 à 8 centimètres de mercure, l'expérience donne des résultats de même ordre; l'hydrogène se comporte donc à l'égard des gaz extérieurs au tube, comme une cause d'appel plus énergique que le vide lui-même.

Les appareils que voici permettent de répéter aisément toutes les expériences faites à la température ordinaire, et de montrer que, grâce à la très faible densité de l'hydrogène, la vitesse avec laquelle il traverse les cloisous perméables est bien supérieure à celle des autres gaz dans les mêmes circonstances. A (fig. 68) est un diaphragme de pile, dans lequel est soigneusement mastiqué

un bouchon portant deux tubes; l'un droit, BC, auquel on peut donner jusqu'à 2 mètres de longueur; l'autre, D, très court et portant un robinet. BC plongeant dans l'eau, on fait passer dans le diaphragme, et par le second tube, un rapide courant d'hydrogène qui se dégage en C, puis on ferme le robinet; l'hydrogène sort par le tube A et détermine derrière lui un vide tel, que le liquide monte

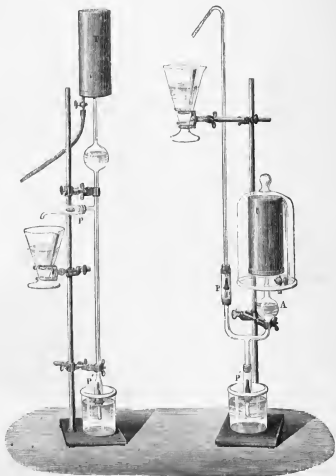


FIG. 70.

FIG. 71.

en quelques secondes jusqu'en haut de BC, et peut même pénétrer dans le diaphragme; puis l'ascension s'arrête, et l'air pénétrant peu à peu dans le vase poreux, fait redescendre la colonne liquide, mais cette fois très lentement.

On peut encore adapter au diaphragme poreux un tube de verre doublement recourbé, (fig. 69). On introduit en B de l'eau qui prend le même niveau dans les deux branches, puis on couvre doucement le vase poreux A, avec une cloche C remplie d'hydrogène ou dans laquelle on en fait arriver, par le tube D muni d'un robinet. Ce gaz entrant dans l'intérieur du réservoir y augmente la pression, et



l'on voit le liquide s'élever en B pour redescendre aussitôt qu'on enlève la cloche qui recouvre le tube A. Ces appareils, imaginés par M. Debray, ont été modifiés par M. Sainte-Claire Deville qui, en ajoutant simplement des soupapes PP', et des tubes de déversement ou d'aspiration, les a transformés en machines à élever l'eau (fig. 70 et 71).

On peut encore, après avoir disposé le tube de terre poreuse B (fig. 72) comme dans les premières expériences (p. 314) le monter à l'aide de deux bouchons CD, eux-mêmes munis de tubes de dégagement bb', dans un gros cylindre de verre A, qui laisse entre ses parois et celles du tube de terre ou de porcelaine, un intervalle annulaire. En faisant passer dans le tube poreux un courant d'hydrogène, et de l'acide carbonique dans l'espace annulaire, les deux gaz changent de place; l'hydrogène traverse le tube perméable, et c'est lui qu'on recueille comme se dégageant de l'espace cylindrique, tandis que l'acide



FIG. 72.

carbonique lancé dans celui-ci a traversé en petite quantité le tube de terre, et s'échappe par son extrémité. Ces phénomènes cessent complètement d'avoir lieu si le tube poreux est couvert d'un enduit vitreux feldspathique; un ballon ou un tube de porcelaine ainsi vernis sont devenus tout à fait imperméables aux gaz, non seulement à la température ordinaire, mais encore à 1400 ou 1500 degrés.

*Perméabilité des métaux.* — Expériences de MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost. — Si au lieu de considérer des pâtes plus ou moins discontinues comme les terres poreuses, la plombagine, etc., on examine le rôle que jouent comme parois plus ou moins perméables, des matières homogènes, telles que les métaux fondus, celles-ci permettent de mettre nettement en évidence leur porosité qui provient d'espaces intermoléculaires, dont diverses causes, la chaleur en particulier, augmentent les dimensions.

Prenons, par exemple, comme l'ont fait MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost, un tube de fer fondu puis étiré à froid, dont les parois ont 3 millimètres d'épaisseur, et soudons à ses extrémités deux tubes fins de cuivre qui communiquent l'un avec une source d'azote, l'autre avec un manomètre à air comprimé. Entre le tube et ce manomètre disposons un robinet à trois voies, qui permet de les faire communiquer ensemble, ou bien de recueillir sur une cuve à mercure les gaz qui sortiront du tube; un second robinet permettra de faire passer, ou

de supprimer l'azote à volonté. Introduisons le tube de fer dans un cylindre de porcelaine imperméable, en le soutenant par deux bouchons qui laissent passer, outre les petits tubes de cuivre, deux tubes de verre servant à faire circuler un gaz dans l'espace annulaire ainsi constitué; enfin scellons la partie moyenne de l'appareil dans un fourneau à vent dont on peut régler comme on le veut la température. On commence par faire passer de l'azote pur dans les deux tubes, puis, la température demeurant constante, on ferme le robinet qui l'amène, et l'on introduit de l'hydrogène dans l'espace annulaire; à mesure que ce gaz remplace l'azote, on voit le mercure monter dans le manomètre. L'hydrogène passant à travers le tube de fer, ajoute sa pression à celle de l'azote qui s'y trouve, de sorte que la tension dans ce tube est presque doublée, et au bout de quelques heures, elle atteint une valeur maximum. On peut alors, à l'aide du robinet à trois voies, extraire et recueillir le gaz contenu à l'intérieur du tube de fer; son analyse fournit les éléments nécessaires au calcul de la pression de chaque gaz, dans cette partie de l'appareil.

On trouve ainsi qu'à température peu élevée, l'hydrogène possède exactement la même pression, à l'intérieur comme à l'extérieur du tube de fer, tout comme s'il n'y avait pas d'azote, ce qui vérifie la loi de la diffusion des gaz. A température très haute, la pression de l'hydrogène au dedans du tube est de beaucoup supérieure à la pression de ce gaz au dehors, ce qui est en contradiction complète avec tous les faits de la diffusion des gaz. Voici quelques-uns des résultats que M. H. Sainte-Claire Deville a obtenus :

PRESSION EXTÉRIEURE DE L'HYDROGÈNE.	PRESSION INTÉRIEURE DES GAZ.	COMPOSITION DANS LE TUBE.	PRESSION DES ÉLÉMENTS DANS LE MÉLANGE.	TEMPÉRATURE.
Millimètres.	Millimètres.	Centièmes.	Millimètres.	Degrés.
755	1471	H. .... 51,2 CO. .... 2,2 Az. .... 46,6	753 32 685	De 1000° à 1200°.
757	1407	H. .... 55,4 CO. .... 2,0 Az. .... 42,6	780 36 591	Un peu plus élevée.
765	1266	H. .... 64,0 CO. .... 1,8 Az. .... 34,2	810 23 433	Plus élevée.
756	1426	H. .... 66,9 CO. .... 4,5 Az. .... 28,6	954 64 408	Plus élevée; 1400° environ.
700	1465	H. .... 57,4 CO. .... 5,2 Az. .... 37,4	833 75 543	1400 environ.
760	1851	H. .... 64,8 CO. .... 10,4 Az. .... 25,8	1200 192 459	Températ. maximum; la pression totale atteint 2,4 atmosph.

Il est à noter que la température la plus élevée est celle où l'on trouve aussi

le plus d'oxyde de carbone. Il ne serait pas impossible que le charbon étant enlevé au fer, celui-ci devienne moins homogène, perdant alors une partie de la perméabilité moléculaire qui permet la diffusion de l'hydrogène, mais acquérant en même temps une plus grande perméabilité mécanique qui facilite la transpiration de l'azote; ce fait expliquerait la grande pression à l'intérieur du tube métallique.

Le métal laisse donc passer d'abord l'hydrogène seul, tant qu'il n'a pas atteint une certaine température, à partir de laquelle les pores étant suffisamment agrandis par la dilatation, l'azote peut passer à son tour.

On peut donner à l'expérience une forme un peu différente. Un tube de fer fondu A (fig. 73), tellement pauvre en carbone qu'il ne se trempe plus, étiré à froid sous une épaisseur de 3 à 4 millimètres, est soudé comme le précédent, à

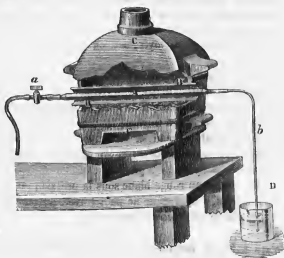


FIG. 73.

deux tubes de cuivre *a, b* de faible diamètre, introduit dans un cylindre B de porcelaine, et le système chauffé dans un bon fourneau C; d'un côté arrive un courant d'hydrogène pur, de l'autre un tube coudé, vertical, de 80 centimètres de longueur, plonge en D dans le mercure. On fait passer l'hydrogène pendant huit ou dix heures à température élevée, pour bien enlever l'air et l'humidité qui peuvent adhérer à l'appareil, puis on arrête le courant gazeux. On voit alors le mercure monter dans le tube manométrique, jusqu'à 740 millimètres environ, et le mouvement d'ascension s'accélère lorsqu'on élève la température du fourneau. Ainsi, l'hydrogène a traversé les parois du tube de fer, malgré la pression atmosphérique, en vertu de l'énergique diffusion que permettent à ce gaz les parois du métal : un tube de fer placé dans un fourneau où les gaz sont réducteurs, constitue donc un appareil des plus puissants pour absorber tout l'hydrogène qui s'y trouve.

Expériences de M. Caillalet. — M. Caillalet montre la perméabilité du fer pour l'hydrogène de la manière suivante : Après avoir laminé des canons de fusil, dont on soude ensuite les extrémités, on porte cette sorte de lame métallique à la haute température d'un four à réchauffer, on voit alors les parois non soudées reprendre bientôt la forme cylindrique et le volume primitif, les gaz du foyer ont pénétré la masse de fer, et distendu les parties d'abord en contact. C'est à cette pénétration que l'on doit attribuer les soufflures qui, souvent, se trouvent à la surface des pièces de forge de grandes dimensions, au moment où elles sont extraites des fours à souder, et qui, lorsqu'on les perce, laissent échapper, sous la forme d'un jet, les gaz combustibles qui se sont accumulés pendant le chauffage dans les cavités que peut présenter la pièce incomplètement élaborée. A la même cause se rattachent les ampoules qui recouvrent l'acier au sortir des caisses de cémentation; l'examen de ces ampoules montre que chacune d'elles correspond à un point où la soudure de l'éponge métallique n'a pu avoir lieu, soit à cause de la présence d'une matière infusible comme la chaux ou les scories des combustibles employés, soit en raison d'un travail mécanique incomplet.

Si un tube préparé et aplati comme on l'a dit plus haut, est soudé à un petit tube de cuivre, enveloppé d'un cylindre de terre poreuse, puis placé au milieu d'un fourneau alimenté par du charbon de bois, on voit se dégager par le tube de cuivre de l'hydrogène pur, qui a traversé les parois de fer. Un tube de 2 millimètres d'épaisseur et aplati reprend sa forme cylindrique sous une pression équivalente à 34 centimètres de mercure; si l'on porte l'épaisseur à 24 millimètres, la déformation des parois n'a plus lieu, et l'absorption de l'hydrogène cesse de se produire, même au rouge blanc sous la pression de 680 millimètres de mercure. A 210 degrés, l'hydrogène ne peut traverser, non plus qu'à froid, une lame de fer de  $\frac{1}{35}$  de millimètre d'épaisseur.

Expériences de MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost. — La fonte se comporte comme le fer; il résulte d'expériences de MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost, qu'un poêle cylindrique en fonte, entouré d'une enveloppe de même matière qui forme autour de lui une chambre ne communiquant avec l'atmosphère extérieure que par les interstices qui se trouvent à la base de l'enveloppe, entre elle et le cylindre intérieur, laisse passer les gaz de la combustion quand la fonte est chauffée entre le rouge sombre et le rouge vif. L'hydrogène et l'oxyde de carbone absorbés par la surface interne de la paroi de fonte se diffusent à l'extérieur et d'une manière continue dans l'atmosphère ambiante; leur présence dans l'air suffit pour expliquer les malaises qu'éprouvent les personnes enfermées dans une salle chauffée par un poêle de cette nature, malaises qui sont les premiers symptômes d'un empoisonnement par l'oxyde de carbone.

Le platine se conduit de la même façon. 1° Un tube de ce métal fermé par un bont, adapté de l'autre à un aspirateur, tient le vide à froid, et même au rouge vif; mais si on l'enferme dans un tube de porcelaine à l'intérieur duquel circule de l'hydrogène, celui-ci passe à travers le platine et avec rapidité. Le tube métallique de MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost avait une épaisseur de  $\frac{11}{10}$  de millimètre et pendant qu'il était traversé au rouge vif par 211 centimètres cubes

d'hydrogène, il ne laissait passer que  $\frac{2}{10}$  de centimètre cube des gaz oxygène, azote, chlore, acide chlorhydrique, oxyde de carbone, acide carbonique, proto-carbure d'hydrogène, bicarbonate d'hydrogène, vapeur d'eau, hydrogène sulfuré ou gaz ammoniac.

2° Un tube de platine placé dans l'axe d'un cylindre de porcelaine beaucoup plus large et moins long, est traversé par un courant d'air sec, tandis qu'un courant d'hydrogène sec passe dans l'espace annulaire. L'air et l'hydrogène circulent donc séparés ainsi par une cloison intacte et continue de platine.

Si à la température ordinaire on recueille les gaz, on constate que celui qui sort du tube en platine est de l'air ordinaire; celui qui se dégage de l'espace annulaire est de l'hydrogène pur; mais, si l'on élève lentement la température, le phénomène change avec une grande régularité : l'hydrogène passant à travers le platine vient se combiner avec l'oxygène de l'air, de sorte que le mélange qui sort du tube de platine est formé d'azote, de vapeur d'eau, et même d'hydrogène libre si l'on opère à une température élevée. Si, au moment où la température est la plus haute, on ferme le robinet qui amène l'hydrogène dans l'espace annulaire, et qu'on plonge dans le mercure le tube qui donne issue au gaz, on voit le métal monter dans ce tube et indiquer par là que l'hydrogène continue à pénétrer, et que le vide se fait dans l'espace annulaire.

Ces expériences réussissent du reste, soit qu'on emploie un tube formé de platine provenant de mousse rapprochée par le marteau, soit qu'on en prenne un de métal fondu.

Il en résulte que le platine se conduit à une température élevée comme les vases de terre poreuse avec lesquels M. H. Sainte-Claire Deville a fait ses belles expériences d'endosmose des gaz à la température ordinaire. Cette porosité du platine au rouge fait comprendre l'impossibilité de s'en servir pour construire des pyromètres à air, quand ceux-ci doivent être mis en contact avec les gaz réducteurs ou avec l'hydrogène des foyers, soit directement, soit par l'intermédiaire d'un moufle en terre, qui est toujours poreux lui-même.

Graham explique le fait du passage des gaz à travers les métaux en assimilant ces derniers à des parois colloïdales capables de dissoudre les gaz à la température de l'expérience, et de les laisser échapper ensuite par voie de diffusion.

*Perméabilité des métaux à la température ordinaire.* — La perméabilité des métaux existe non seulement au rouge, mais même à la température ordinaire. M. Cailletet l'a montrée à l'aide de vastes ampoules formées en soudant par leurs bords deux lames minces de fer; elles constituent alors une sorte de sac auquel on adapte un tube de cuivre de petit diamètre qui pénètre entre les deux lames, et qu'on y fixe par une soudure. Lorsqu'on attaque dans un bain d'acide sulfurique ou chlorhydrique étendu un appareil ainsi construit, on remarque, au bout d'un temps qui varie en raison de l'épaisseur des parois métalliques, que des bulles nombreuses ne tardent pas à se dégager par l'extrémité libre du tube abducteur préalablement plongée dans un liquide.

La quantité de gaz qui traverse l'appareil étant en rapport avec les surfaces du métal attaqué, il suffit pour obtenir un dégagement rapide d'hydrogène, d'employer des lames de grande surface, auxquelles on donne, pour les rendre plus

maniables, la forme d'une hélice qui peut être facilement placée dans un vase de pile de Bunsen. Un appareil ainsi constitué, et présentant une surface de 12 décimètres carrés, donne en une minute 4 centimètres cubes d'hydrogène, lorsqu'il est attaqué par de l'acide sulfurique moyennement concentré et porté à une douce température, afin de favoriser son action corrosive. En plongeant dans du mercure l'extrémité libre du tube abducteur, on voit que le dégagement gazeux continue; une pression de 0<sup>m</sup>,35 de mercure n'arrête pas le passage de l'hydrogène à travers les parois de l'appareil.

Il est facile de déterminer le rapport existant entre la quantité d'hydrogène qui traverse le fer, et celle qui se dégage sur les parois, au contact du liquide acide; en employant des lames d'environ  $\frac{1}{10}$  de millimètre et un liquide porté à la température de 40 degrés, ce rapport est égal à  $\frac{1}{60}$ .

L'expérience réussit bien avec des lames de fer ou d'acier fondu de 1 à 4 dixièmes de millimètre d'épaisseur, et parfaitement dépourvues de fissures; elle ne donne que des résultats négatifs si l'on se sert de lames minces de zinc. Ces ampoules placées dans l'hydrogène sec sont imperméables à ce gaz, et n'en laissent passer aucune trace quand, après les y avoir plongées à la température ordinaire, on fait le vide à leur intérieur. Dans l'eau acidulée, elles s'imbibent plus ou moins profondément du liquide acide, ce qui met un obstacle presque absolu au dégagement de l'hydrogène produit au fond des cellules, là où le liquide acide a pénétré; nous verrons en effet que des matières poreuses et perméables aux gaz perdent cette propriété quand elles sont mouillées. L'hydrogène ainsi empêché de se dégager éprouve une pression considérable; elle est suffisante pour lui faire traverser la paroi métallique non mouillée et l'amener à se dégager à l'intérieur de l'ampoule. C'est pour cette raison que des lames de fer soumises au décapage se recouvrent souvent au sortir du bain acide, de nombreuses soufflures, alors qu'elles étaient parfaitement planes avant leur immersion; ces ampoules, toutes semblables à celles qui se produisent sur les barreaux soumis à la cémentation, et sur certains fers chauffés à la haute température des fours à souder, renferment comme elles de l'hydrogène. On s'en assure en en perçant un certain nombre sous une éprouvette pleine d'eau et analysant le gaz qui s'en échappe.

Les vapeurs d'éther, mieux que l'hydrogène, traversent le palladium, même à la température ordinaire; un diffusionomètre fermé par une plaque de ce métal ne laisse pas passer d'hydrogène, quand on en fait passer un courant au-dessus de la plaque, mais si l'on vient à placer sur elle un tampon de coton imbibé d'éther, il se produit immédiatement une forte dépression de la colonne de mercure soulevée dans le tube.

Enfin, des fils de fer fins (de  $\frac{34}{10}$  à  $\frac{13}{10}$  de millimètre), recuits au rouge dans des chaudières de fonte hermétiquement fermées, puis décapés à froid dans de l'eau acidulée contenant 23 millièmes d'acide sulfurique monohydraté, deviennent cassants; une de leurs extrémités brisée, puis plongée dans l'eau, laisse rapidement dégager des bulles nombreuses d'un gaz inflammable. Ces fils, très cassants au sortir du bain de décapage, perdent peu à peu le gaz qui les sature

quand on les abandonne à la température ordinaire, et au bout de cinq à huit ours ils reprennent la malléabilité et la ductilité caractéristiques du métal.

#### Diffusion à travers une paroi liquide.

Les expériences faites avec les tubes poreux ne réussissent plus quand ceux-ci sont imbibés d'eau; les colonnes capillaires de liquide qui remplissent les interstices du corps poreux empêchent la diffusion et la transpiration des gaz. Quand l'eau intervient, les phénomènes changent de nature et se rapprochent beaucoup de l'endosmose de deux liquides à travers une cloison poreuse; en effet, les deux gaz se trouvent séparés par une couche plus ou moins continue de liquide, dans laquelle ils sont inégalement solubles, puis une fois dissous, et la couche liquide saturée, ils se dégagent chacun dans un milieu différent comme ils le feraient dans un espace vide. On voit alors se manifester des différences qui, en grande partie, tiennent à l'inégale solubilité des gaz considérés. Si l'on prend, par exemple, une grande vessie mouillée, incomplètement remplie d'hydrogène, et qu'on la suspende sous une cloche remplie d'acide carbonique, elle se gonfle par suite de la pénétration d'une grande quantité de ce gaz à son intérieur, il n'en sort au contraire que très peu d'hydrogène, à cause de la très grande différence que présente la solubilité de ces deux gaz dans l'eau.

Une bulle de savon constituée par une couche mince de liquide donne lieu à des faits du même ordre. Si on la gonfle avec l'air des poumons, puis qu'on la laisse tomber dans une large éprouvette de verre, aux deux tiers remplie d'acide carbonique, elle descend jusqu'à la surface de ce gaz et y flotte. Au bout d'une vingtaine de secondes, elle se gonfle peu à peu, double de volume et s'enfonce davantage dans l'acide carbonique. Quand elle y est complètement immergée, l'accroissement de volume devient plus rapide, la bulle continue à descendre en se dilatant, et les couleurs qui irisent son enveloppe prouvent qu'elle devient de plus en plus mince, enfin elle arrive au fond du récipient, le touche et disparaît. Il en est de même quand les bulles sont gonflées avec de l'oxygène, de l'azote, ou un mélange de l'un de ces gaz avec un dixième d'hydrogène. Lorsqu'elles se tiennent en équilibre dans l'air, elles ne présentent jamais d'accroissement de volume, tandis que celles qui nagent sur l'acide carbonique se dilatent par l'introduction de ce gaz; elles possèdent, du reste, à leur intérieur une pression supérieure à celle de l'atmosphère, car, lorsqu'elles éclatent, elles projettent des gouttelettes dans toutes les directions. C'est là un véritable phénomène d'endosmose, l'acide carbonique extérieur à la bulle se dissout dans son enveloppe beaucoup plus que les gaz qui la remplissent, et il se diffuse dans ces gaz par la surface interne de cette paroi liquide, bien plus vite que les gaz intérieurs ne le font par la surface externe de la bulle, dans l'atmosphère d'acide carbonique qui l'environne.

Il est à remarquer que le caoutchouc se comporte tout à fait comme une membrane liquide ou colloïdale; les surfaces cuticulaires des feuilles se conduisent aussi de la même façon.

**Atmolyse; ses applications.** — La diffusion peut recevoir des applications

importantes; elle conduit à séparer des gaz mélangés, on à augmenter la proportion de l'un des corps qui constituent le mélange. On désigne sous le nom d'*atmolyse*, cette séparation des gaz fondée sur leur diffusion inégale. L'appareil qui permet de l'effectuer se compose simplement d'un tube poreux de terre cuite, de 60 centimètres environ de longueur sur 2,5 millimètres de diamètre intérieur, fixé à l'aide de bouchons dans un tube de verre un peu plus court, mais de 30 à 40 millimètres de diamètre environ. Les bouchons, bien mastiqués, portent un tube de verre qui permet de faire constamment le vide dans l'espace annulaire, à l'aide d'un aspirateur de Sprengel, pendant qu'on fait passer à l'intérieur du tube poreux, et avec une vitesse convenablement réglée, le mélange à analyser. Une partie du courant gazeux traverse le cylindre poreux, et est recueillie dans la pompe à mercure; ce sont seulement les gaz les plus légers, ceux dont le pouvoir diffusif est le plus grand, qui passent à travers les parois perméables, laissant les plus denses s'écouler de plus en plus purs par l'extrémité du tube de terre.

Si l'on emploie une plaque de graphite comme cloison poreuse, les différents gaz mélangés opèrent leur passage à travers elle d'une manière complètement indépendante les uns des autres, chacun suivant la loi qui lui est particulière. L'air, par exemple, en traversant une semblable plaque, se trouve enrichi en oxygène, de 1 et demi pour 100 environ, lorsque la moitié de son volume a traversé la cloison. Du reste, quand on fait diffuser un système gazeux à l'aide d'une cloison poreuse, la séparation que l'on obtient est d'autant plus complète que la pression totale est plus considérable; si l'on prend, par exemple, un mélange contenant 50,7 d'hydrogène et 49,3 d'oxygène, on trouve après diffusion :

Pression du mélange primaire.	Composition du mélange diffusé.	
	Hydrogène.	Oxygène.
Millim.	—	—
100	53,0	47,0
400	62,6	37,5
573	73,6	26,4
747	77,2	22,8

Pour que la séparation des gaz se fasse en quantité un peu forte quand ils traversent une cloison perméable, il faut que ceux-ci diffèrent notablement par leur densité; pourtant, de l'air atmosphérique passant dans un tube atmolyseur avec une vitesse de un demi-litre environ par heure, peut s'enrichir en oxygène jusqu'à en renfermer 24 centièmes.

*Propriétés du caoutchouc.* — A proprement parler, il ne peut y avoir dialyse ou diffusion des gaz à travers les membranes colloïdales qui ne renferment pas de canaux propres à leur donner passage, mais il faut remarquer qu'à la suite de leur dissolution dans les liquides ou dans les matières colloïdes, ils peuvent devenir accessibles à la diffusion; le caoutchouc se comporte à ce point de vue d'une façon bien remarquable. Ses propriétés s'étudient aisément à l'aide d'un tube de verre fermé à sa partie supérieure par une plaque de gypse ou de stuc servant de support, et qui, à cause de sa porosité, permet aux gaz de la traverser aisément, sans jouer un rôle actif dans le phénomène; on re-



couvre ce support d'une feuille de caoutchouc. Le tube auquel on donne une longueur d'un mètre environ, est rempli de mercure, puis renversé, il se forme un vide barométrique, et l'air rentre peu à peu à travers la membrane. En recouvrant la partie supérieure de l'appareil d'une cloche munie de deux tubes par lesquels on peut faire circuler un courant gazeux à son intérieur, il est facile d'étudier la transmission de gaz autres que l'air, à travers le caoutchouc. On trouve ainsi pour les vitesses de passage les nombres suivants :

Azote.....	1,000
Oxyde de carbone.....	1,113
Air.....	1,149
Protocarbure d'hydrogène.....	2,148
Oxygène.....	2,556
Hydrogène.....	5,500
Acide carbonique.....	13,585

Le caoutchouc opère une dissolution du gaz soumis à l'expérience, s'en sature, et lorsque celui-ci, après avoir traversé la membrane, rencontre le vide ou, ce qui revient au même, un gaz différent, il reprend l'état gazeux et se dégage. Ici la loi des densités ne s'applique en aucune manière, mais la chaleur joue un rôle considérable : d'une part, elle éloigne le gaz de son point de liquéfaction, par conséquent le rend moins facile à absorber par la membrane ; de l'autre, elle rapproche le caoutchouc de l'état liquide, ce qui lui donne des propriétés absorbantes plus marquées ; cette dernière action étant la plus forte, il en résulte qu'en définitive, une élévation de température augmente la quantité de gaz qui traverse la membrane.

La séparation dialytique de l'oxygène est une des plus remarquables que le caoutchouc effectue ; pour l'opérer on prend un sac dont les parois sont formées d'une feuille mince de caoutchouc vulcanisé, placée entre un double tissu de coton, et contenant du sable pour l'empêcher de s'aplatir ; le sac est placé dans l'air, et l'on fait le vide à son intérieur à l'aide de la pompe de Sprengel. Connaissant les vitesses de passage des gaz de l'air dans le caoutchouc, et la composition de l'air, on en conclut que celui-ci, après avoir traversé le sac pour se rendre dans l'aspirateur, contiendra :

Oxygène.....	$21 \times 2,556 = 53,676$	ou en centièmes 40,46
Azote.....	$79 \times 1,000 = 79,000$	ou en centièmes 59,54
	<hr/>	
	132,676	100,00

C'est à peu près ce que donne l'expérience ; l'air qui a traversé le sac contient en effet de trente-huit à quarante et un centièmes d'oxygène. On peut remplacer cet appareil par un tube de caoutchouc vulcanisé de 2 millimètres d'épaisseur sur 9 de diamètre, ou bien par du caoutchouc non vulcanisé sous la forme de plaque ou de sac ; on se sert avec avantage d'un sac formé par un tissu de soie, enduit d'un seul côté d'une couche de caoutchouc faiblement vulcanisé.

## BIBLIOGRAPHIE

- BARTRELEMY. — Passage des gaz à travers les membranes colloïdiales d'origine végétale. *Comptes rendus*, LXX, 427.
- BECCUEREL. — Influence de la pression dans les phénomènes d'endosmose et d'exosmose. *Comptes rendus*, LXXV, 50.
- BEILSTEIN. — Recherches sur la diffusion des matières salines. *Ann. der Chemie und Pharm.*, XCIX, 165.
- BOUSSINESQ. — Essai théorique sur la loi de diffusion des gaz. *Comptes rendus*, LXVII, 319.
- BUNSEN. — Sur la diffusion des gaz. *Gasometrische methoden*, 209.
- CAILLETET. — De la perméabilité du fer pour les gaz à haute température. *Comptes rendus*, LVIII, 327, 1067; LX, 344.
- Perméabilité du fer pour l'hydrogène à la température ordinaire. *Comptes rendus*, LXVI, 847.
- CARLET. — Sur un nouvel osmomètre. *Comptes rendus*, LXXVI, 377.
- CHEVREUL. — Observations sur la diffusion de la matière. *Comptes rendus*, LVII, 682.
- DOERREINER. — Études sur la diffusion des gaz. *Ann. de chim. et de phys.*, 1825.
- DURRUMAUT. — Sur l'endosmose et la dialyse. *Comptes rendus*, LXIII, 838, 994.
- Mémoire sur l'endosmose et le mouvement moléculaire. *Comptes rendus*, LVI, 354.
- Mémoire sur la diffusion et l'endosmose. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], X, 145.
- DUFORT. — Diffusion entre l'air humide et l'air sec, à travers une paroi poreuse. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 961.
- DUPRÉ (P. et A.). — Sur la théorie de la diffusion. *Comptes rendus*, LXII, 1072.
- DUTROCHET. — Sur l'endosmose des acides. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], LX, 337.
- De l'endosmose considérée comparativement dans quelques liquides organiques. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], LI, 159.
- Observations sur l'endosmose, l'exosmose, et la cause de ce double phénomène. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], XXXV, 393; XXXVII, 191; XXXIX, 411.
- GRAHAM. — Sur l'endosmose et la dialyse. *Comptes rendus*, LXIII, 471, 937.
- Occlusion de l'hydrogène par le palladium et le platine. *Comptes rendus*, LXVI, 1014.
- Mémoire sur la force osmotique. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XLV, 1.
- Recherches sur la diffusion des liquides. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XXIX, 197.
- Mémoire sur la diffusion moléculaire appliquée à l'analyse. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], LXV, 129.
- Recherches sur une nouvelle propriété des gaz. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XXVIII, 457.
- Sur le mouvement moléculaire des gaz. *Philos. magazine*, II, 175, 269, 351; *Philosophical transactions*, 1846, 573; 1849, 349; *Comptes rendus*, LVII, 181; *Ann. de chim. et de phys.*, [4], I, 154; II, 107.
- Absorption et séparation dialytique des gaz par les membranes colloïdiales. *Philos. transact*, 1860; *Ann. der Chemie und Pharm.*, supplément V, 1, 1867.
- Explication de certains phénomènes d'osmose par la diffusion des dissolutions salines. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XLV, 8.
- Dialyse de l'azotate ferrique basique, et de l'hydrate ferrique dissous dans le chlorure. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XLV, 114.
- Application de la diffusion des liquides à l'analyse. *Comptes rendus*, LIII, 275.
- GRANDEAU. — Application de la dialyse à la recherche des alcaloïdes. *Comptes rendus*, LVIII, 1228.
- JAMIN. — Note sur l'endosmose des gaz. *Comptes rendus*, XLIII, 234.
- LEHMITE. — Recherches sur l'endosmose. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XLIII, 420.
- MARIANI. — Sur un phénomène offert par les bulles de savon flottantes sur le gaz acide carbonique. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], IX, 383.
- MARIGNAC. — Recherches sur la diffusion simultanée de quelques sels. *Arch. des sciences de la Bibl. universelle*, juin 1874.
- MATTEUCCI. — Sur la diffusion des gaz à travers certains corps poreux. *Comptes rendus*, LVII, 221.
- MATTEUCCI et CIMA. — Mémoire sur l'endosmose. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XIII, 63.
- MÉRAT. — État des sels dans les dissolutions. *Comptes rendus*, LXVII, 403.
- MERGET. — Reproduction artificielle des phénomènes de thermo-diffusion des feuilles, par les corps poreux et pulvérulents humides. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 884.
- Sur la diffusion des vapeurs mercurielles. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XXV, 121.
- MEUNIER (S.). — Diffusion moléculaire des dissolutions gazeuses. *Comptes rendus*, LIX, 464.
- NICKLÉS. — Perméabilité des métaux pour le mercure. *Comptes rendus*, XXXVI, 154.

- DAYEN. — Sur la porosité du caoutchouc relativement à la dialyse des gaz. *Comptes rendus*, LXIII, 533.
- POISSON. — Effets qui peuvent être produits par la capillarité et l'affinité des substances hétérogènes. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], XXV, 98.
- REGNAULT. — Note sur la tension sensible de la vapeur de mercure. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XXV, 131.
- SAINTE-CLAIRE DEVILLE (H.). — Influence exercée sur le mouvement et la composition des gaz par la matière poreuse des parois des vases ou des tubes qui les renferment ou qu'ils traversent. *Comptes rendus*, LII, 524.
- Sur le passage des gaz à travers les corps solides. *Comptes rendus*, LIX, 103.
- Perméabilité du fer pour les gaz à de hautes températures. *Comptes rendus*, LVIII, 328.
- SAINTE-CLAIRE DEVILLE (H.) et TROOST. — Perméabilité de la fonte par les gaz de la combustion. *Comptes rendus*, LXVI, 83.
- Sur la perméabilité du fer à haute température. *Comptes rendus*, LVII, 965.
- SÉVOZ. — Absorption de gaz par des fils de fer dans l'opération de la tréfilerie. *Comptes rendus*, LXXXIX, 952.
- SORET. — Application de la diffusion des gaz à la recherche de la densité de l'ozone. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], VII, 43; XIII, 257.
- THOMSON. — Observations sur la loi de diffusion des gaz, de Graham. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], LVI, 205.
- Observations sur la diffusion des gaz. *London and Edinburgh Philosophical magazine and journal*, 1834, II, 175.

## CHAPITRE VII

### DE LA DENSITÉ

#### § 38. — CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES.

**Définitions.** — *Masse.* — Si l'on considère un volume quelconque et constant, des différents corps constitués par la matière pesante, puis qu'on applique au centre de gravité de ces volumes un même nombre de kilogrammes agissant tous suivant des directions parallèles à une direction déterminée, l'expérience prouve que les différents corps situés dans le vide et placés dans des conditions identiques, ne prendront pas le même mouvement; on exprime le fait en disant qu'ils ont des *masses* différentes. Prenons comme unité de masse, celle  $m$  d'un corps, qui partant du repos sous l'action d'un kilogramme, acquiert au bout d'une seconde une vitesse égale à l'unité de longueur; en nous appuyant sur ce théorème connu, que le rapport de deux forces appliquées à deux masses différentes est égal au produit du rapport de ces masses, par le rapport des accélérations qu'elles leur impriment, nous arrivons, en tenant compte des conventions qui précèdent, à trouver que l'expression de la mesure d'une force  $F$ , est précisément le produit du nombre qui mesure la masse sur laquelle elle agit, par celui qui mesure l'accélération qu'elle lui imprime; telle est la signification de la relation si fréquemment employée,

$$F = mg,$$

relation qui permet de calculer  $m$  si l'on connaît  $F$  et  $g$ .

*Densité.* — Si des volumes égaux du corps que l'on considère ont même masse, quels que soient ces volumes, le corps est dit *homogène*, et l'on appelle *densité*, la masse qu'il possède sous l'unité de volume; si donc  $M$  est la masse,  $V$  le volume,  $D$  la densité d'un corps, évalués en nombre au moyen des unités choisies, on a entre ces trois quantités la relation

$$M = VD;$$

l'expérience prouve que les corps homogènes diffèrent entre eux par leurs densités respectives.

*Poids spécifique.* — Le *poids spécifique* d'un corps est le poids de l'unité de volume. Soient  $P$  le poids,  $V$  le volume et  $\Delta$  le poids spécifique d'une substance

homogène, évalués au moyen de leurs unités respectives, on a entre ces trois quantités la relation

$$P = V\Delta.$$

On a d'ailleurs,  $M$  étant la masse de ce même corps,

$$P = Mg;$$

d'où :

$$Mg = Vhg = V\Delta,$$

et par conséquent

$$\Delta = hg.$$

On voit donc que la différence essentielle entre la densité et le poids spécifique, est que celui-ci est fonction de l'accélération due à la pesanteur, tandis que la densité en est indépendante; cette dernière est un élément considéré surtout en mécanique.

Le but qu'on se propose en physique ou en chimie, étant de comparer entre eux les poids spécifiques des différents corps, on les rapporte tous à un même terme de comparaison, pour lequel on a choisi l'eau distillée prise à la température à laquelle son volume est minimum. L'usage étant établi de regarder les deux expressions poids spécifique et densité comme synonymes, nous entendrons, d'une manière générale, par *poids spécifique*, ou *densité d'un solide ou d'un liquide à une température déterminée*, le rapport du poids d'un certain volume du corps, pris à cette température, au poids du même volume d'eau, prise à celle qui correspond à son volume minimum.

Il résulte immédiatement de cette définition, que les densités  $D_1$ ,  $D_2$  d'un même corps aux températures  $t_1$ ,  $t_2$ , sont inversement proportionnelles aux volumes de ce corps à ces températures; en appelant  $D_0$  la densité à zéro, et  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  les dilatations qu'éprouve l'unité de volume du corps, en passant de zéro à  $t_1$  ou de zéro à  $t_2$ , on aura donc les relations :

$$D_1 = \frac{D_0}{1 + \Delta_1}, \quad D_2 = \frac{D_0}{1 + \Delta_2}.$$

Si  $t_1$ , et  $t_2$  sont tels que l'on puisse poser :

$$\Delta_1 = \delta t_1 \quad \text{et} \quad \Delta_2 = \delta t_2,$$

on aura :

$$D_1 = \frac{D_0}{1 + \delta t_1}, \quad D_2 = \frac{D_0}{1 + \delta t_2};$$

d'où l'on tire :

$$D_2 = D_1 \frac{1 + \delta t_1}{1 + \delta t_2},$$

et approximativement :

$$D_2 = D_1[1 - \delta(t_2 - t_1)],$$

relation qui permet d'exprimer la densité d'un corps à une température quel-

conque, en fonction de sa densité à une autre température, et de son coefficient de dilatation, pris entre les limites qui conviennent à l'expérience.

### § 39. — DENSITÉ DES CORPS SOLIDES.

Nous venons de définir cette densité. On peut la déterminer à l'aide de plusieurs procédés différents.

**Méthode de la balance.** — On suspend le corps par un fil métallique fin, au-dessous de l'un des plateaux d'une balance, on lui fait équilibre avec de la tare, puis on détermine son poids  $P$  par la méthode des doubles pesées; cela fait, on le plonge dans un vase rempli d'eau distillée; le fléau s'incline en vertu de la perte de poids que la poussée du liquide fait éprouver au corps, et l'on est obligé d'ajouter des poids marqués  $P'$  qui rétablissent l'équilibre; ils représentent précisément la poussée, c'est-à-dire le poids du volume d'eau déplacé par le corps, et le rapport  $\frac{P}{P'}$  donne la densité cherchée.

Cette méthode ne comporte pas de précision; il est très difficile d'éliminer l'air qui adhère à la substance étudiée et qui en augmente le volume; la résistance que le liquide oppose à son mouvement diminue notablement la sensibilité de la balance; enfin le fil de suspension donne lieu à des actions capillaires. Ce n'est qu'en prenant des précautions et des dispositions toutes spéciales que l'on arrive à des résultats exacts; mais ces précautions, celles, par exemple, que M. H. Sainte-Claire Deville a employées dans ses belles recherches sur les propriétés en général et sur la densité en particulier, des matières métalliques destinées à la confection des étalons du mètre international, constituent en réalité des méthodes nouvelles, d'une précision extrême, mais qui, en raison même des grandes difficultés que leur application entraîne, sont réservées pour des circonstances tout à fait exceptionnelles.

**Emploi des aréomètres.** — *Aréomètre de Nicholson.* — L'aréomètre de Nicholson, qui permet d'obtenir rapidement une densité approximative, est d'un emploi commode surtout pour les essais de minéraux sur place; car, une valeur même approchée de la densité permet souvent de distinguer tout de suite si l'on est en présence de tel minéral ou de tel autre. Pour opérer, on place le corps examiné sur le plateau supérieur de l'appareil, et avec lui de la tare, de manière à faire affleurer le niveau de l'eau à un trait marqué sur la tige de l'instrument; on enlève ensuite le corps et on le remplace par des poids capables de déterminer le même affleurement, et qui par double pesée donnent son poids  $P$  dans l'air; cela fait, on les retire, on place le corps dans le panier inférieur, puis on immerge de nouveau l'aréomètre. Les poids  $P'$  qu'il faut ajouter sur le plateau pour rétablir l'affleurement, représentent le poids d'un volume d'eau égal au volume du corps, et le rapport  $\frac{P}{P'}$  fait connaître la densité cherchée. Cette méthode joint à tous les inconvénients de la première une nouvelle cause d'erreur

due à l'air qui adhère aux parois de l'appareil, et dont on ne peut se débarrasser ; elle ne peut donc donner qu'une densité approximative, et d'ailleurs elle ne permet pas d'opérer à toutes les températures.

**Densimètre de M. Paquet.** — On peut au lieu de l'aréomètre de Nicholson, employer le densimètre de M. Paquet, qui permet d'obtenir plus simplement et surtout beaucoup plus rapidement la densité des solides dont on peut avoir des fragments de faible volume. Son usage n'exige l'emploi ni de balance, ni de poids ; il est commode surtout dans les déterminations de minéraux, où l'on est souvent conduit à évaluer d'une manière expéditive la densité approximative de l'échantillon soumis à l'examen.

Cet instrument a la forme d'un aréomètre de Baumé, à renflement en poire allongée, portant une tige BC (fig. 74) surmontée d'un tube plus large CD, fermé inférieurement, et divisé en centimètres cubes et dixièmes de centimètres cubes ; le zéro est placé au niveau du troisième centimètre cube, et l'instrument lesté de telle sorte qu'il s'enfonce dans l'eau jusqu'à l'origine B de la tige, quand le tube CD est rempli d'eau jusqu'au zéro, et renferme par suite trois centimètres cubes de ce liquide. La tige BC porte également une graduation dont le zéro est en B, et dont les autres divisions s'obtiennent comme il suit : le densimètre devant servir pour des poids inférieurs à 6 grammes, par exemple, on met dans le tube CD, qui contient déjà de l'eau jusqu'au zéro, un poids de 6 grammes, ou bien on y ajoute 6 centimètre cube d'eau, il s'enfonce alors jusqu'en un certain point où l'on inscrit 60 ; on partage la distance de 0 à 60 en 60 parties égales, chacune correspond à 1 décigramme, et l'on prolonge les divisions au-dessus s'il y a lieu.

Pour déterminer une densité avec cet instrument, on verse dans le tube large CD, 3 centimètres cubes d'eau qui s'élèvent jusqu'au zéro, et on le plonge dans l'eau ; il affleure au zéro de BC ; on introduit ensuite en CD le corps à étudier, ce qui fait monter le niveau du liquide jusqu'à une certaine division  $n$  ; le volume du corps est donc  $n$  dixièmes de centimètre cube. Comme, d'autre part, l'instrument s'enfonce dans l'eau jusqu'à une certaine division N de la tige, le poids du corps est N décigrammes, et la densité  $\frac{N}{n}$ .



Fig. 74.

**Méthode du flacon.** — Le procédé le plus précis est celui du flacon, qui permet de mesurer la densité d'un corps à une température quelconque, et avec une très grande approximation. On se sert pour cela d'un petit flacon de verre mince (fig. 75), fermé par un bouchon creux soigneusement rodé sur son col, et portant un tube presque capillaire  $ab$ , terminé par un entonnoir A, fermé lui-même par un bouchon creux B rodé avec soin ; le flacon aplati à sa base de manière à se tenir debout aisément, porte sur le tube  $ab$  un trait fin de repère  $\alpha$ . Pour faire une expérience, à zéro par exemple, on remplit le fla-

con avec de l'eau distillée, récemment bouillie afin de la bien purger d'air, on le ferme avec le bouchon AC, puis on le met dans la glace fondante. Au bout d'un temps variable avec la dimension du flacon, on enlève le bouchon B, on



Fig. 75.

absorbe avec du papier non collé le liquide qui se trouve dans l'entonnoir A, de manière à déterminer l'affleurement en  $\alpha$ , puis on retire le flacon de la glace on lui laisse reprendre la température ambiante et on l'essuie avec soin. Ceci fait, on le place dans l'un des plateaux d'une balance, en mettant auprès de lui des poids marqués  $\pi$ , puis on établit l'équilibre avec de la tare dans l'autre plateau; on met ensuite à côté du flacon le corps dont on veut déterminer la densité, après l'avoir réduit en fragments exempts de poussière, et de dimension à pouvoir entrer par le col. Le flacon s'incline et, pour rétablir l'équilibre, il faut enlever une partie P des poids  $\pi$ , partie qui donne par double pesée le poids apparent du corps dans l'air. On introduit ensuite les fragments dans le flacon, après

avoir enlevé le bouchon AC, puis on replace celui-ci en prenant soin de l'enfoncer dans le col toujours de la même quantité, ce que l'on fait aisément avec un peu d'habitude; on reporte enfin le flacon dans la glace fondante, pour ramener à zéro le liquide et le corps qu'il contient. Quand cette température est atteinte, on enlève comme la première fois l'excès d'eau de manière à déterminer l'affleurement du niveau au trait  $\alpha$ , on retire le flacon de la glace, puis on le reporte dans la balance après l'avoir laissé reprendre la température ambiante et essuyé. Cette fois encore, il faut rétablir l'équilibre à l'aide de poids marqués  $P'$ , qui représentent le poids dans l'air, de l'eau déplacée à zéro par le corps considéré.

Comme au moment où on l'introduit dans le flacon, le solide entraîne avec lui de l'air qui reste adhérent à sa surface, il faut après cette introduction et avant de remettre le bouchon AC, placer le flacon sous une cloche dans laquelle on fait le vide; l'eau se met à bouillir, et la vapeur formée entraîne complètement avec elle l'air qui adhérerait au solide. On peut encore faire bouillir l'eau contenue dans le flacon en le chauffant sur un bain de sable, le résultat obtenu est le même; l'une ou l'autre de ces opérations est absolument indispensable, si l'on veut obtenir des nombres exacts.

Connaissant les poids P et  $P'$ , il est nécessaire ici, pour calculer la densité, d'effectuer les corrections occasionnées par la poussée de l'air et la température de l'expérience, corrections inutiles avec les méthodes précédentes qui ne comportent pas suffisamment de précision. Soient :

$u_0$  le poids de l'unité de volume de l'eau à zéro;

$D_0$  le poids de l'unité de volume du corps à zéro;

$a$  le poids de l'unité de volume de l'air ambiant;

$d$  le poids de l'unité de volume de la substance qui constitue les poids marqués;



$V_0$  le volume du corps à zéro,  $K$  son coefficient de dilatation cubique,  $\theta$  la température de l'air ambiant au moment de l'expérience.

Les poids  $P$  et  $P'$ , marqués dans le vide, valent dans l'air :

$$P\left(1 - \frac{a}{d}\right) \quad \text{et} \quad P'\left(1 - \frac{a}{d}\right).$$

Le premier fait équilibre au poids du corps dans l'air; ce qui donne :

$$P\left(1 - \frac{a}{d}\right) = V_0 D_0 - V_0 (1 + K\theta)a.$$

Le second fait équilibre au poids que présente dans l'air un volume d'eau égal au volume du corps; on a donc :

$$P'\left(1 - \frac{a}{d}\right) = V_0 u_0 - V_0 (1 + K\theta)a,$$

et par conséquent :

$$\frac{P}{P'} = \frac{D_0 - (1 + K\theta)a}{u_0 - (1 + K\theta)a};$$

on tire de là :

$$D_0 = \frac{P}{P'} u_0 + \left(1 - \frac{P}{P'}\right)a + \left(1 - \frac{P}{P'}\right)a K\theta,$$

Si l'on appelle  $u$  le poids de l'unité de volume de l'eau prise à son maximum de densité, on peut écrire :

$$\frac{D_0}{u} = \frac{P}{P'} \frac{u_0}{u} + \left(1 - \frac{P}{P'}\right) \frac{a}{u} + \left(1 - \frac{P}{P'}\right) \frac{a}{u} K\theta.$$

On voit donc que la densité cherchée, c'est-à-dire le rapport  $\frac{D_0}{u}$ , se compose de trois termes; elle se réduirait au premier si l'on ne tenait pas compte de la poussée de l'air, et aux deux premiers, en négligeant seulement la variation de volume du corps entre les températures zéro et  $\theta$  degrés. Dans beaucoup de cas, on peut négliger ce troisième terme devant les deux qui le précèdent.

Quand on opère dans l'air atmosphérique sous une pression  $H$ ,  $f$  étant la tension maximum de la vapeur d'eau à la température  $\theta$  de l'expérience, et  $\alpha$  le coefficient de dilatation de l'air, on a :

$$\frac{a}{u} = 0,0012932 \frac{H - 0,378f}{760} \frac{1}{1 + \alpha\theta}.$$

En prenant toutes les précautions indiquées, cette méthode donne des résultats d'une très grande exactitude; et comme sa sensibilité est d'autant plus grande que le corps solide remplira plus complètement le flacon, il est nécessaire d'en avoir une série de différentes grandeurs.

Pour déterminer une densité à une température autre que zéro, on opérera toujours de la même façon, mais on remplacera la glace fondante par un bain liquide maintenu à la température à laquelle la mesure doit être faite.

**Corps altérables par l'eau.** — Si le corps dont on recherche la densité est soluble dans l'eau ou altéré par ce liquide, on prend, en opérant exactement comme il vient d'être dit, sa densité par rapport à un liquide qui n'ait aucune action sur lui, et l'on détermine ensuite la densité de ce liquide auxiliaire par rapport à l'eau. Il suffira de multiplier la première densité par la seconde pour obtenir le résultat cherché; si en effet  $P$ ,  $\pi$  et  $P'$  sont les poids de volumes égaux du corps, du liquide intermédiaire et d'eau, on a :

$$\frac{P}{P'} = \frac{\pi}{\pi} \times \frac{\pi}{P'}.$$

**Substances pulvérulentes.** — La mesure devient très difficile lorsqu'on a affaire à des corps en poudre, ou à des matières que les liquides mouillent difficilement; il faut alors provoquer dans le flacon une ébullition prolongée, produite directement ou à l'aide du vide; mais il est des circonstances dans lesquelles cette opération est impossible, soit que dès le premier coup de pompe toute la matière sorte du flacon, entraînée par l'air condensé qui se dilate, soit que l'action de la chaleur provoque un accident analogue. Le cas se présente avec les matières pulvérulentes légères, telles que l'hydrocarbonate de magnésie, les farines, etc.; il faut alors avoir recours à un procédé tout particulier, à une mesure directe du poids et du volume de la substance, et l'on conclut la densité de la relation  $P = V\Delta$ .



FIG. 76.

**Stéromètre.** — Say a proposé le premier, en 1797, de déterminer le volume d'un corps en mesurant celui de l'air qu'il déplace. Son stéromètre (fig. 76) se compose d'une sorte d'entonnoir en verre, formé d'un réservoir A dans lequel on place la substance examinée, et d'un tube B sensiblement cylindrique, le long

duquel sont fixées deux échelles divisées, l'une en parties d'égale longueur, l'autre en parties d'égale capacité. Le réservoir A peut être hermétiquement fermé à l'aide d'une plaque D de verre dépoli rodée sur son bord et très légèrement graissée.

Pour opérer, on enlève l'obturateur, et l'on enfonce le tube B dans une éprouvette C remplie de mercure, jusqu'au zéro de l'échelle, puis on replace l'obturateur, ce qui isole un certain volume V d'air atmosphérique, sous une

pression  $H$  mesurée par la hauteur du baromètre au moment de l'expérience. Cela fait, on soulève lentement le tube B; le volume de l'air enfermé devient  $V + v$ , sa pression  $H - h$  ( $v$  et  $h$  étant mesurés l'un sur l'échelle en parties d'égale capacité, l'autre sur la division en parties d'égale longueur), on peut alors écrire, en vertu de la loi de Mariotte :

$$\frac{V + v}{v} = \frac{H}{H - h},$$

équation qui donne

$$V = v \frac{h}{H - h}.$$

On place maintenant dans le réservoir A, le corps dont on cherche le volume  $x$ , on enfonce le tube B jusqu'au niveau du zéro de l'échelle, puis on applique l'obturateur. On isole ainsi un volume  $V - x$  d'air, sous la pression atmosphérique  $H_1$ . On soulève enfin le tube, de manière à augmenter de  $v$  le volume  $V - x$ , on lit la hauteur  $h_1$  de la colonne de mercure soulevée, et l'on a entre ces quantités la relation :

$$\frac{V - x + v}{V - x} = \frac{H_1}{H_1 - h_1},$$

d'où l'on tire :

$$x = V - v \frac{H_1 - h_1}{h_1},$$

la première expérience donnant  $V$ . Cet appareil imaginé spécialement pour la détermination de la densité des poudres de guerre, de mine ou de chasse, peut s'appliquer aux fécules, farines, amidon, bois en poudre, etc., mais il manque de sensibilité.

**Voluménomètre.** — Regnault a considérablement perfectionné cet instrument dont il a fait son voluménomètre. Il se compose d'un ballon de verre de 300 centimètres cubes environ de capacité (fig. 77), dont le col, muni d'une garniture métallique, peut, à l'aide d'un cuir gras et d'un collier à gorge, être adapté à un appareil manométrique. Celui-ci consiste en deux tubes T, T', de 14 millimètres environ de diamètre intérieur, mastiqués dans une pièce de fer à robinet R; le tube T qui communique avec le ballon, porte vers la partie supérieure une boule et deux traits  $\alpha$ ,  $\beta$ , de repère, l'un au-dessus, l'autre au-dessous de cette boule.

La détermination du volume du tube depuis l'endroit où il se joint au ballon, jusqu'à chacun des traits  $\alpha$ ,  $\beta$ , se fait en pesant le mercure qui le remplit, opération facile, grâce au robinet R qui permet d'établir à volonté la communication entre les deux branches du manomètre, ou de faire écouler seulement le mercure contenu dans la branche droite; soit  $v$  le volume compris entre  $\alpha$  et  $\beta$ . On jauge de même au mercure la capacité du ballon; appelons  $V$  son volume augmenté de celui du tube B de communication, depuis le col jusqu'au trait  $\alpha$ .

Une fois  $V$  et  $v$  connus, on remplit le ballon jusqu'à moitié environ avec la substance pulvérulente dont il s'agit de déterminer le volume, puis on le pèse avant et après cette introduction, ce qui donne le poids  $P$  de la matière contenue. On adapte ensuite le ballon au manomètre en laissant ouvert le robinet  $B$  qui le surmonte, puis on verse du mercure par la branche droite jusqu'à ce que, dans les deux tubes, il s'élève au niveau du trait  $\alpha$ ; en ferme alors le robinet supérieur  $B$ , on ouvre  $R$ , et l'on fait écouler du mercure de manière à amener son niveau en  $\beta$ . En mesurant la hauteur  $H$  du baromètre au moment de l'expé-

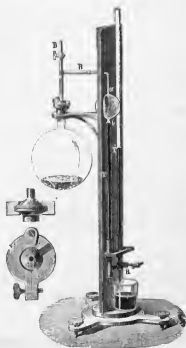


FIG. 77.

rience, puis la différence  $h$  de niveau dans les deux tubes, on a toutes les données nécessaires pour établir l'équation :

$$\frac{V - x + v}{V - x} = \frac{H}{H - h}; \quad (1)$$

d'où l'on tire :

$$x = V - \frac{v(H - h)}{h}.$$

On obtient immédiatement une nouvelle valeur de  $x$  en ouvrant le robinet  $B$  qui communique avec l'atmosphère, et versant du mercure dans le manomètre jusqu'à faire affleurer le niveau en  $\beta$ , les deux colonnes ayant alors la même hauteur; on a en effet un volume  $V - x + v$  d'air sous la pression  $H$ . Enfin on

ferme B et l'on verse du mercure de manière à en amener le niveau en  $\alpha$ ; l'air occupe alors un volume  $V - x$  sous la pression  $H + h'$ , on a donc :

$$\frac{V - x + v}{V - x} = \frac{H + h'}{H}, \quad (2)$$

d'où :

$$x = \frac{Vh' - vH}{h'}.$$

En combinant entre elles les deux observations, on peut se passer de la hauteur barométrique, pour cela on élimine  $H$  entre (1) et (2), ce qui donne :

$$\frac{V - x + v}{V - x} = \frac{h'}{h},$$

d'où :

$$x = V - v \frac{h}{h' - h}.$$

Il est un certain nombre de matières poreuses qui condensent l'air lorsque la pression augmente, et le dégagent lorsqu'elle diminue, la méthode est alors



FIG. 78.

inapplicable. On reconnaît que l'on est dans ce cas lorsque les équations (1) et (2) ne donnent pas la même valeur de  $x$ ; en même temps on constate que la pression dans le manomètre varie avec le temps.

**Densités de quelques solides.** — Les densités des différents corps ayant été déterminées à l'aide de l'une des méthodes que nous venons d'indiquer, on peut établir comme règle générale que les solides ont une densité supérieure à celle des liquides qui en proviennent, sauf, bien entendu, le cas des substances peu nombreuses (bismuth, eau, fonte de fer, etc.), qui se dilatent au moment de leur solidification. Dans ces dernières, il est probable que les petits espaces

intermoléculaires se resserrent au moment de la fusion, pour former entre les lames cristallines des pores plus larges, qui dans certains cas sont visibles à l'œil nu; ces changements de volume sont très manifestes dans l'expérience de M. Tyndall connue sous le nom de *fleurs de la glace*. Ce savant place normalement sur le trajet d'un faisceau de lumière électrique, une plaque de glace bien transparente. Au lieu de la fondre uniformément, comme on pourrait s'y attendre, la chaleur provoque une fusion partielle dans certains points de la masse; une foule de petites bulles arrondies (fig. 78), d'une teinte foncée, apparaissent dans l'épaisseur de la lame, et autour de chacune d'elles se montrent bientôt des espaces transparents, provenant d'une fusion localisée, qui ressemblent par leur forme et leur groupement aux six pétales d'une fleur, dont la petite bulle noire serait le centre. Ces pétales sont formés par des cristaux primitivement empâtés dans la masse, et que le rayon de chaleur isole; le petit cercle noir qui constitue le centre des fleurs est dû à un vide partiel qui s'est opéré au point où la fusion a commencé, vide qui a pour cause la diminution de volume que la glace éprouve en se liquéfiant.

Le tableau suivant renferme les densités d'un certain nombre de corps :

Aluminium fondu.....	2,56
— laminé.....	2,67
Antimoine.....	6,72
Argent fondu.....	10,47
Arsenic.....	5,67
Bismuth.....	9,82
Bore cristallisé.....	2,69
Cadmium fondu.....	8,60
— laminé.....	8,69
Calcium.....	1,58
Carbone, anthracite.....	1,34 à 1,46
— diamant.....	3,50 à 3,53
— graphite.....	2,09 à 2,24
Chrome.....	5,90
Cobalt fondu.....	7,81
Cuivre fondu.....	8,85
— laminé.....	8,95
Étain.....	7,29
Fer fondu.....	7,20
— forgé.....	7,79
Glucinium.....	2,10
Indium.....	7,40
Iode.....	4,95
Iridium pur, à 47°.....	22,421
Lithium.....	0,59
Magnésium.....	1,74
Manganèse.....	8,01
Mercure, à — 40°.....	14,39
Molybdène.....	8,60
Nickel fondu.....	8,28
— forgé.....	8,67
Or fondu.....	19,26
— laminé.....	19,36
Osmium, à 41°,5.....	22,477

Palladium.....	12,05
Phosphore.....	1,77
Platine fondu, à 17°.....	21,504
Plomb.....	11,35
Potassium.....	0,86
Rhodium.....	12,41
Rubidium.....	1,52
Ruthénium, à 0°.....	12,264
Sélénium.....	4,30
Silicium cristallisé.....	2,65
Sodium.....	0,97
Soufre octaédrique.....	2,07
— prismatique.....	1,96 à 1,99
Strontium.....	2,54
Tellure.....	6,24
Thallium.....	11,86
Titane.....	5,30
Tungstène.....	17,60
Zinc.....	7,19
Zirconium.....	4,14
Fers météoriques.....	7,30 à 7,80
Osmiure d'iridium.....	21,12
Corindon.....	4,00
Anatase.....	3,82
Brookite.....	4,14
Rutile.....	4,28
Magnésie cristallisée.....	3,67
Litharge.....	7,90
Minium.....	8,94
Quartz.....	2,65
Calcaire.....	2,70 à 2,73
Arragonite.....	2,93
Dolomie.....	2,83 à 2,94
Apatite.....	3,23
Wagnérite.....	2,08 à 3,07
Amphigène.....	2,48
Gypse.....	2,33
Blende.....	4,09
Cinabre.....	8,12 à 8,20
Galène.....	7,26 à 7,60
Orpiment.....	3,48
Réalgar.....	3,64
Pyrite martiale.....	5,02
Émeraude.....	2,69 à 2,74
Rubis oriental (corindon).....	4,00
Améthyste orientale (corindon).....	4,00
Saphir oriental (corindon).....	4,00
Topaze.....	3,51 à 3,55
Zircon.....	4,04 à 4,67
Acide iodique.....	4,250
— arsénieux.....	3,884
— arsénique.....	1,250
Baryte.....	5,456
Strontiane.....	4,611
Chaux.....	3,180
Alumine.....	4,154

Oxyde de zinc.....	5,612
— de cuivre.....	6,332
Chlorure de potassium.....	1,994
— de sodium.....	2,240
— de baryum.....	3,750
— de strontium.....	2,960
— de calcium.....	2,240
Protochlorure de fer.....	2,528
Sulfure de potassium.....	2,130
— de sodium.....	2,471
Carbonate de potasse.....	2,267
— de soude.....	2,509
— de baryte.....	4,565
Sulfate de potasse.....	2,625
— de soude.....	2,629
— de strontiane.....	3,770
— de chaux.....	3,102
— de magnésic.....	2,628
— de zinc.....	3,400
— de cuivre.....	3,530
— de fer.....	2,841
— d'argent.....	5,410
— de plomb.....	6,300
Azotate de potasse.....	1,940
— de soude.....	2,260
— de baryte.....	3,200
— de strontiane.....	2,857
— de chaux.....	2,240
— de plomb.....	4,581
KO,HO.....	2,044
NaO,HO.....	2,130
BaO,HO.....	4,495
SrO,HO.....	3,625
CaO,HO.....	2,078
ZnO,HO.....	3,053
BaO,9HO.....	1,656
SrO,9HO.....	1,306
Sulfates cristallisés de soude.....	1,520
— — de chaux.....	2,331
— — de magnésic.....	1,751
— — d'alumine.....	1,569
— — de protoxyde de fer.....	1,904
— — de zinc.....	2,036
— — de cuivre.....	2,286
Chlorures cristallisés de baryum.....	2,064
— — de strontium... ..	1,603
— — de calcium.....	1,435
— — de magnésium.. ..	1,558
Protochlorure de fer hydraté.....	1,926
Azotate cristallisé de strontium.....	2,113
— — de calcium.....	1,780
NaO,2BoO <sup>3</sup> ,10HO.....	1,720
Borax fondu.....	2,367
Cristal.....	3,330
Crown.....	2,447
Flint lourd.....	4,056



Verre à glaces.....	2,463
— à vitres.....	2,527
Porcelaine.....	2,23 à 2,49
Amidon.....	1,53
Caoutchouc.....	0,99
Gutta percha.....	0,97
Coton.....	1,95
Liu.....	1,79
Laine.....	1,61

*Densités des différents bois.* — Les nombres suivants représentent, d'après M. Violette, les densités de différents bois séchés à 100 degrés :

Eau.....	1,000
Agaric.....	1,422
Ajone.....	1,430
Alisier.....	1,470
Aubépine.....	1,464
Bourdaie.....	1,438
Buis.....	1,458
Cerisier.....	1,430
Châtaignier.....	1,445
Chêne.....	1,462
Chèvrefeuille.....	1,458
Cocotier.....	1,470
Cognassier.....	1,438
Coudrier.....	1,488
Églantier.....	1,456
Faux ébénier.....	1,464
Frêne.....	1,490
Fusain.....	1,429
Gaïac.....	1,490
Houx.....	1,443
If.....	1,416
Jonc.....	1,440
Lilas.....	1,443
Mélèze.....	1,432
Merisier.....	1,433
Orme.....	1,424
Palmier.....	1,490
Peuplier.....	1,418
Pin maritime.....	1,461
Saule.....	1,449
Pommier.....	1,432
Thuya.....	1,485
Tremble.....	1,449

Ces nombres indiquent plutôt des densités apparentes que des densités vraies, car une fois les bois pulvérisés, les densités deviennent très voisines ; on trouve, par exemple :

Bois de fer.....	1,515
Chêne.....	1,510
Bourdaie.....	1,520
Peuplier.....	1,512

*Substances en poudre.* — Les nombres ci-dessous déterminés par Rüdorff, se rapportent à quelques substances pulvérulentes; ils ont été obtenus à l'aide du volumétre de Regnault légèrement modifié :

Sulfate de cuivre cristallisé.....	2,330
Sel gemme de Wielizka.....	2,137
Acide oxalique cristallisé.....	2,531
Trinitrophénol cristallisé.....	1,813
Hydrate de chloral cristallisé.....	1,901
Fuchsine cristallisée.....	1,220
Thymol cristallisé.....	1,069
Asparagine.....	1,552
Toluidine.....	1,646

*Glace.* — Le tableau suivant qui donne, d'après Brunner, la densité de la glace à diverses températures, fournira un exemple de la manière dont la densité varie en même temps que la température :

Degres	
à 0	0,91800
— 1	0,91812
— 2	0,91823
— 3	0,91834
— 4	0,91845
— 5	0,91856
— 6	0,91868
— 7	0,91879
— 8	0,91890
— 9	0,91901
— 10	0,91912
— 11	0,91924
— 12	0,91935
— 13	0,91946
— 14	0,91957
— 15	0,91968
— 16	0,91980
— 17	0,91991
— 18	0,92002
— 19	0,92013
— 20	0,92025

On voit que tandis que l'eau liquide se dilate à mesure qu'on la refroidit, la glace se contracte lorsque sa température s'abaisse de plus en plus.

*Densité des alliages.* — La densité d'un alliage n'est pas égale à la densité moyenne des métaux qui entrent dans sa constitution, tantôt elle est plus grande, tantôt plus petite, et il n'y a aucune loi générale à ce sujet; il peut arriver, du reste, que des métaux qui, alliés dans certaines proportions, se combinent avec augmentation de volume, en présentent au contraire une diminution, quand on change les quantités de matière mises en présence. Voici des nombres déterminés par M. Riche, qui montrent bien ces variations de la densité avec existence d'un maximum et d'un minimum, dans les alliages de plomb et d'antimoine.

Les densités des métaux constituants étant 6,644 pour l'antimoine, 12,364 pour le plomb, on trouve [voy. (p. 351) le *Calcul des densités théoriques*] :

	Densité théorique.	Densité trouvée.	Différence.
Sb <sup>4</sup> Pb.....	7,237	7,214	— 0,023
Sb <sup>3</sup> Pb.....	7,385	7,361	— 0,024
Sb <sup>2</sup> Pb.....	7,651	7,622	— 0,029
SbPb.....	8,271	8,233	— 0,038
SbPb <sup>2</sup> .....	9,046	8,999	— 0,047 Dilatation maximum.
SbPb <sup>3</sup> .....	9,051	9,562	— 0,008
SbPb <sup>4</sup> .....	9,819	9,817	— 0,002
SbPb <sup>5</sup> .....	10,040	10,040	0,000
SbPb <sup>6</sup> .....	10,206	10,211	+ 0,005
SbPb <sup>7</sup> .....	10,235	10,344	+ 0,009
SbPb <sup>8</sup> .....	10,438	10,455	+ 0,017
SbPb <sup>9</sup> .....	10,521	10,541	+ 0,020
SbPb <sup>10</sup> .....	10,592	10,615	+ 0,023 Contraction maximum.
SbPb <sup>11</sup> .....	10,652	10,673	+ 0,021
SbPb <sup>12</sup> .....	10,702	10,722	+ 0,020
SbPb <sup>13</sup> .....	10,746	10,764	+ 0,018
SbPb <sup>14</sup> .....	10,785	10,802	+ 0,017

Le tableau ci-dessous donne les densités d'un certain nombre d'alliages :

Acier fondu.....	7,717
— trempé.....	7,816
Bronze des canons.....	8,43 à 9,24
Cuivre 10, Argent 90.....	10,121
Aluminium 10, Cuivre 90.....	7,700
Laiton.....	7,30 à 8,65
Maillechort.....	8,615
Fonte blanche.....	7,44 à 7,84
— grise.....	6,79 à 7,05
Platine 90, Iridium 10, à 17°.....	21,615
Platine 85, Iridium 15, à 17°.....	21,618
Platine 66,67, Iridium 33,33, à 17°..	21,874
Platine 5, Iridium 95, à 17°.....	22,384
PbSn.....	9,42
Pb <sup>2</sup> Sn.....	13,07
Pb <sup>3</sup> Sn.....	10,38
Pb <sup>4</sup> Sn.....	11,55
Sn <sup>2</sup> Pb.....	8,74
Sn <sup>3</sup> Pb.....	8,39
Sn <sup>4</sup> Pb.....	8,17
Sn <sup>5</sup> Pb.....	7,92
HgSn.....	10,34
Hg <sup>2</sup> Sn.....	11,37
Sn <sup>2</sup> Hg.....	9,31
Sn <sup>3</sup> Hg.....	8,82
Pd <sup>2</sup> H.....	11,06
Na <sup>2</sup> H.....	0,959

**Causes qui vont varier la densité. — Trempe.** — La densité d'un corps ne doit pas être regardée comme une constante rigoureusement invariable à une température donnée. Elle change avec l'état moléculaire de la substance considérée; c'est-à-dire qu'elle est modifiée par toutes les causes qui exercent une

influence sur l'état moléculaire, comme la trempe par exemple. Celle-ci rend le bronze plus dense, plus mou et plus ductile, tandis que le recuit produit les effets contraires; elle augmente le volume de l'acier et il est aisé de le concevoir : au moment de l'immersion dans un bain froid, les couches extérieures du métal se fixent brusquement dans un état particulier d'équilibre, dépendant de leur température actuelle, alors que les parties intérieures sont encore très chaudes; celles-ci adhèrent à la couche extérieure déjà fixée de position, et tendent à remplir l'espace qu'elle limite, de là une augmentation de volume, et la fragilité qui accompagne toujours cet arrangement forcé très différent de celui qui se produit lors d'un refroidissement progressif. Si l'écartement des particules, dû à l'abaissement brusque de la température, dépasse certaines limites, il peut se produire dans la masse des solutions de continuité, ce qui explique la rupture de certaines pièces au moment où on les trempe; en même temps la structure intérieure de la substance se modifie comme s'il y avait dimorphisme. Voici quelques-uns des résultats que M. Riche a trouvés :

## DENSITÉ D'UN BRONZE A 20 CENTIÈMES :

Après la coulée.	Après la trempe.	Après le recuit.
8,787	8,823	»
8,858	8,915	»
8,826	8,863	»
8,862	8,896	»
8,863	8,906	»
8,737	»	8,733
8,873	»	8,782

## DENSITÉ D'UN ACIER SERVANT A FAIRE LES COINS POUR LA FABRICATION DES MONNAIES :

7,841	»	7,843
7,839	»	7,845
7,837	»	7,842
7,839	7,735	»
7,846	7,749	»

*Écrouissage.* — L'écrouissage rapproche les particules d'une manière permanente, qu'il ait lieu par le marteau, par le laminoir ou par la filière; il en résulte une augmentation de la densité chez les corps écrouis qui deviennent ordinairement plus denses, durs, cassants et élastiques, tandis que le recuit fait disparaître ces effets. Les fils fins passés à la filière sont ceux dont la densité est le plus augmentée, car l'épaisseur de la surface comprimée atteint une importance relative d'autant plus grande, que le diamètre de ce fil est plus réduit. La densité d'un fil de moins de 5 dixièmes de millimètre de diamètre est très notablement augmentée par son passage à la filière; ceux dont le diamètre dépasse 0<sup>mm</sup>,05 sont moins denses que le métal réduit en lames par son passage au laminoir. Ainsi M. Baudrimont a trouvé :

Argent fondu en culot lentement refroidi...	10,1053
— en culot, laminé.....	10,5512
— martelé.....	10,4467
— grenailé.....	9,632

Argent en fils de 1 <sup>mm</sup> ,867 de diamètre . . .	10,4913
Cuivre fondu en culot lentement refroidi . .	8,4525
— en fils écrouis . . . . .	8,6225
— en fils recuits . . . . .	8,3910
— martelé . . . . .	8,8893
— en fils recuits et laminés . . . . .	8,8787
— en fils écrouis et laminés . . . . .	8,7059

Les variations de température, les chocs fréquemment répétés, les vibrations, etc., produisent des changements de structure toujours accompagnés d'une variation de densité: ainsi à 100 degrés, l'acide arsénieux vitreux, le sucre d'orge, deviennent immédiatement opaques en changeant de densité, phénomène qui se produit encore, mais avec une très grande lenteur, à la température ordinaire. Il en est de même de la transformation de l'arragonite en calcaire, et de celle du soufre en ses différentes formes. Ainsi, tandis que pour ce dernier cristallisé en octaèdre à base rhombe, la densité est 2,7, elle n'est plus que de 1,953 à 1,982 quand il est en prismes obliques monocliniques. (Voy. p. 169).

**Relations entre la densité et la force vive intérieure des corps.** — La densité, qui est toujours une caractéristique importante, le devient davantage lorsqu'il s'agit de corps qui présentent des modifications allotropiques. D'une manière générale, à mesure qu'on diminue la faculté qu'ont les corps d'entrer en combinaison, on voit leur densité augmenter, et cet accroissement peut servir à mesurer la quantité de chaleur qu'ils ont perdue; cependant les choses ne se passent pas toujours de cette manière.

**Acide cyanurique.** — L'acide cyanurique se transformant en cyanélide dégage de la chaleur (76 calories par gramme), et contrairement à ce que l'on observe d'habitude, ce changement allotropique est accompagné d'une diminution dans la densité (mesurée à 20 degrés); mais il est facile de voir, à l'aide des nombres ci-dessous, que cette anomalie n'existe qu'entre 0 degré et 48 degrés; MM. Troost et Hautefeuille ont montré qu'elle est liée à l'existence d'un maximum de densité :

Température.	Densité.	
	Acide cyanurique.	Cyanélide.
Degrés.		
0	1,768	1,974
19	2,500	»
24	2,228	»
48	1,725	1,774

**Soufre.** — Les diverses variétés de soufre cristallisé suivent la règle générale, la plus dense étant celle qui conserve le moins de mouvement intérieur. Il n'en est plus de même du soufre amorphe, insoluble dans le sulfure de carbone, qui fait exception, sa densité 2,046 étant inférieure à celle 2,07 du soufre octaédrique, qui dégage en brûlant, plus de chaleur que lui.

**Acide arsénieux.** — L'acide arsénieux présente aussi trois variétés : vitreux,

opaque, prismatique. Or, la dernière est beaucoup plus dense que les deux autres, et comme un équivalent d'acide vitreux perd, en devenant prismatique, 623,7 calories, cette transformation rentre dans la règle générale, et la quantité de chaleur perdue correspond très sensiblement à la chaleur théorique de contraction (p. 352). Mais l'acide vitreux, en devenant opaque, perd 1326 unités de chaleur, tandis que sa densité 3,738 est plus forte que celle 3,699 de l'acide opaque; il y a donc là une nouvelle anomalie. Elle tient à ce que l'acide vitreux présente au voisinage de 14 degrés un maximum de densité.

Enfin, puisque l'acide vitreux en devenant opaque perd 1326 calories, tandis qu'en devenant prismatique il n'en perd que 623,5, il s'ensuit que l'acide prismatique en devenant opaque dégage de la chaleur, et comme il y a diminution de densité, on trouve là une exception nouvelle à la règle; elle tient à la grande dilatabilité de l'acide prismatique, car si son coefficient de dilatation eût été voisin de celui de l'acide opaque, le calcul de la chaleur de contraction (p. 352) aurait donné pour ce corps un nombre supérieur à celui qui correspond à l'acide opaque.

Il résulte donc en définitive de l'ensemble de ces résultats, que la densité des corps solides subit des modifications en même temps que l'état moléculaire du solide change, et elle augmente en général lorsque la quantité de mouvement dont sont animées les particules du corps vient à décroître. Toutefois, lorsqu'il s'agit de transformations moléculaires les variations de densité ne peuvent pas à elles seules faire prévoir le sens du phénomène calorifique qui les accompagne; on doit aussi faire entrer en ligne de compte les lois de dilatation des substances isomères dimorphes, au même titre que les densités.

#### § 40. — DENSITÉ DES LIQUIDES.

La définition est la même que pour les solides: *on entend par densité d'un liquide à une température donnée, le quotient du poids d'un volume déterminé du liquide pris à cette température, par le poids du même volume d'eau mesuré à celle de son maximum de densité.* Les procédés de détermination sont tout à fait analogues à ceux qui ont été employés dans le cas des corps solides.

**Méthode de la balance.** — On suspend au-dessous de l'un des plateaux, à l'aide d'un fil métallique fin, une boule de verre lestée avec du mercure, et munie d'un crochet, puis on établit l'équilibre en ajoutant de la tare dans l'autre plateau. On immerge la boule successivement dans l'eau et dans le liquide dont on recherche la densité; ces deux liquides exercent sur elle une poussée qui rompt l'équilibre, et pour le rétablir il faut ajouter, du côté de la boule, des poids marqués P, P<sub>1</sub>. Ceux-ci représentent les poussées exercées dans les deux cas, c'est-à-dire les poids de volumes égaux du liquide considéré et de l'eau, si le volume de la boule est resté constant pendant toute l'expérience, ce qui n'aura lieu que si la température ne varie pas. La densité cherchée sera

$$\text{donc } \frac{P}{P_1}$$

La température des deux liquides n'est en général pas rigoureusement la

même, mais si les différences sont faibles, il n'y a pas à en tenir compte, la méthode ne comportant que peu de précision à moins de précautions tout exceptionnelles. Les causes d'erreur sont les mêmes que celles que nous avons signalées à propos de la mesure de la densité des solides par le même procédé.

**Emploi des aréomètres.** — *Aréomètre de Fahrenheit.* — L'aréomètre de Fahrenheit, destiné à être plongé dans des liquides très divers, n'est pas en métal comme celui de Nicholson, mais en verre. Il est formé d'un cylindre creux, lesté inférieurement avec du mercure, portant à sa partie supérieure une tige effilée sur laquelle est tracé un trait de repère  $\alpha$ , et qui est surmontée d'un petit plateau. On commence par peser l'instrument, puis on le plonge dans l'eau, et l'on détermine l'affleurement au trait  $\alpha$  à l'aide de poids marqués  $P$  placés sur le plateau; puisque l'instrument flotte, il déplace un poids de liquide égal à son propre poids  $\pi$  augmenté de  $P$ , et le volume de ce liquide est celui de l'instrument jusqu'au trait  $\alpha$ . On retire alors l'aréomètre et on le plonge dans l'eau après l'avoir essuyé; on détermine l'affleurement à l'aide de poids marqués  $P_1$ , la quantité  $\pi + P_1$  représente le poids d'un volume d'eau égal au volume de l'aréomètre jusqu'en  $\alpha$ , et la densité cherchée sera :

$$\frac{\pi + P}{\pi + P_1} = D.$$

Ce procédé, d'une application rapide, ne présente pas plus de sensibilité que lorsqu'il s'agit des corps solides, et, pour des raisons analogues, il ne fournit qu'une approximation.

**Densimètre.** — Le densimètre de Rousseau permet de déterminer approximativement la densité d'un liquide dont on ne possède qu'une très faible quantité. Il a la forme d'un aréomètre de Baumé, à la partie supérieure de la tige duquel on a soudé un petit réservoir sur lequel est tracé un trait de repère qui limite une capacité d'un centimètre cube. On leste l'instrument de telle façon que plongé dans l'eau distillée il y enfonce jusqu'à la naissance de la tige, et l'on marque zéro au point d'affleurement; on place alors un gramme dans le réservoir supérieur, et au nouveau point d'affleurement on marque le nombre  $p$ , puis on divise en  $p$  parties égales l'intervalle compris entre zéro et  $p$ ; on pourra ainsi apprécier une fraction de gramme égale à  $\frac{1}{p}$ . L'instrument étant gradué, si l'on place dans le réservoir supérieur le liquide soumis à l'expérience, de manière à le faire arriver au niveau du trait que porte ce réservoir, son volume est un centimètre cube; d'autre part, l'appareil enfonce dans l'eau jusqu'à la division  $n$ , ce qui donne pour le poids du liquide  $\frac{n}{p}$  grammes, et comme son volume est l'unité,  $\frac{n}{p}$  représente sa densité avec une approximation égale à  $\frac{1}{p}$ . Ce densimètre, à cause de l'air qui s'y attache et des actions capillaires, manque de sensibilité.

**Méthode du flacon.** — On peut opérer avec le même flacon qui a servi pour les solides. On commence par le peser vide, puis on le remplit d'eau distillée bouillie, et on le place dans la glace fondante, ou dans un bain à la température à laquelle on veut opérer, jusqu'à ce qu'il se soit mis avec lui en équilibre de température. On enlève alors, avec du papier non collé, tout le liquide qui dépasse le trait marqué sur le col, on essuie bien l'entonnoir supérieur, et l'on retire le flacon du bain pour le laisser revenir à la température ordinaire, puis on le sèche et on le pèse; le poids nouveau, diminué de celui du flacon vide, donne le poids  $P$  d'un volume de liquide, égal au volume du flacon jusqu'au trait marqué sur le col. Cela fait, on vide le flacon et, en prenant les mêmes précautions, on le remplit à la même température, du liquide soumis à l'expérience; on trouve que pour rétablir l'horizontalité du fléau de la balance, il faut ajouter un poids  $P_1$ . En conservant les mêmes notations que précédemment (p. 332), on aura de même :

$$P\left(1 - \frac{a}{d}\right) = V_0 D_0 - V_0(1 + K^0)a$$

$$P_1\left(1 - \frac{a}{d}\right) = V_0 u_0 - V_0(1 + K^0)a,$$

et par conséquent encore :

$$\frac{P}{P_1} = \frac{D_0 - (1 + K^0)\frac{a}{u_0}}{u_0 - (1 + K^0)a},$$

d'où :

$$\frac{D_0}{u} = \frac{P}{P_1} \frac{u_0}{u} + \left(1 - \frac{P}{P_1}\right) \frac{a}{u} + \left(1 - \frac{P}{P_1}\right) \frac{a}{u} K^0.$$

Cette méthode, très précise et d'une application facile, permet d'obtenir des résultats d'une très grande exactitude.

**Densité de quelques liquides.** — Les tableaux suivants donnent, d'après M. I. Pierre et M. H. Kopp, la densité de quelques liquides :

	Densité à 0°
Alcool.....	0,815
— méthylque.....	0,820
— amylique.....	0,827
Phénol.....	1,0597 à 33°
Acide acétique anhydre.....	1,0969
— formique.....	1,222
— butyrique.....	0,981
Éther.....	0,735
Formiate de méthyle.....	0,998
— d'éthyle.....	0,935
— de butyle.....	0,866
Acétate d'éthyle.....	0,906
— d'amyle.....	0,8837
Butyrate de méthyle.....	1,029
— d'éthyle.....	0,902



Valérate de méthyle.....	0,901
Oxalate de méthyle.....	1,1566 à 50°
Cinnamate d'éthyle.....	1,0656
Nitrate d'éthyle.....	1,1322
Carbonate d'éthyle.....	0,9998
Succinate d'éthyle.....	1,0718
Chlorure d'amylo.....	0,8859
— d'acétylo.....	1,1305
— de benzoyle.....	1,232
Iodure d'amylo.....	1,4676
Chlorure de butylène.....	1,0953
Chloral.....	1,5183
Mercaptan amylique.....	0,8548
— éthylique.....	0,842
Liqueur des Hollandais.....	1,280
Aldéhyde.....	0,805
Acétone.....	0,814
Valéraldéhyde.....	0,8224
Propionate d'éthyle.....	0,923
Butyle.....	0,713
Benzine.....	0,899
Térébène.....	0,878
Essence de citron.....	0,847
— d'amandes amères.....	1,050
— de moutarde.....	1,0282
Sulfure de carbone.....	1,263
Brome.....	2,966
Mercure.....	13,596
Aniline.....	1,0361
Protochlorure d'antimoine.....	2,675 à 73°
Protobromure d'antimoine.....	3,641 à 90°
Protochlorure de soufre.....	1,7055
Naphtaline.....	0,9778 à 79°
Acide sulfurique monohydraté.....	1,818
AzO <sup>2</sup> ,HO.....	1,52
AzO <sup>2</sup> ,4HO.....	1,42
Acide hypoazotique.....	1,451
Acide cyanhydrique.....	0,697

Les liquides ci-dessous sont des dissolutions salines aqueuses, saturées à 15 degrés :

Acétate de plomb.....	1,236
Borax.....	1,0199
Carbonate de soude.....	1,167
Chlorure d'ammonium.....	1,075
— de baryum.....	1,282
— d'étain.....	1,827
— de potassium.....	1,181
— de sodium.....	1,207
Chromate de potasse.....	1,303
Bichromate de potasse.....	1,061
Cyanoferrure de potassium.....	1,144
Azotate de baryte.....	1,064
— de potasse.....	1,134
— de plomb.....	1,390
Phosphate de soude.....	1,046

Alun.....	1,048
Sulfate d'ammoniaque.....	1,248
— de cuivre.....	1,285
— de magnésie.....	1,275
— de potasse.....	1,077
— de soude.....	1,108
— de zinc.....	1,444
Sucre candi.....	1,345

**Variations de la densité avec la température.** — La densité des liquides varie avec la température, mais elle est, on le comprend, intimement liée à leur dilatation; les variations de densité seront donc représentées par des formules paraboliques, tout à fait analogues à celles qui en représentent la dilatation (p. 193). En voici quelques exemples qui, d'après Louguinine, donnent la densité  $d$  d'un liquide à la température de  $t$  degrés.

Benzine.....	$d = 0,8995 - 0,001047t - 0,000000497t^2$
Toluène.....	$d = 0,8841 - 0,0009101t - 0,0000004226t^2$
Xylène.....	$d = 0,8770 - 0,0008415t - 0,000000367t^2$
Cymène.....	$d = 0,8705 - 0,000799t - 0,000000118t^2$

On sait, du reste, que la densité ne varie pas toujours dans le même sens, et que pour certains liquides, elle présente un maximum. L'eau en est l'exemple le plus remarquable; voici, d'après Despretz, comment varie sa densité entre  $-9$  et  $+20$  degrés.

Température	Densité
— 9 degrés	0,998371
— 8	0,998628
— 7	0,998865
— 6	0,999082
— 5	0,999202
— 4	0,999437
— 3	0,999577
— 2	0,999672
— 1	0,999786
0	0,999873
1	0,999927
2	0,999966
3	0,999999
4	1,000000
5	0,999999
6	0,999969
7	0,999929
8	0,999878
9	0,999813
10	0,999734
11	0,999640
12	0,999527
13	0,999414
14	0,999285
15	0,999125
16	0,998979
17	0,998794
18	0,998612
19	0,998422
20	0,998213
21	0,998004

Beaucoup de dissolutions salines présentent la même particularité, à des températures qui varient avec la quantité de sel dissous dans l'eau, et il est à remarquer que la température du maximum de densité baisse plus rapidement que celle de congélation de la liqueur. M. Despretz a constaté l'existence d'un maximum pour des dissolutions à divers titres de :

Chlorure de sodium,  
— de calcium,  
Sulfate de potasse,  
— de soude,  
— de cuivre,  
Potasse,  
Acide sulfurique,  
Carbonate de potasse,  
— de soude.

#### § 41. — DE LA CONTRACTION.

##### Définitions.

*Densité moyenne.* — Lorsque deux corps solides, ou liquides, se combinent pour former un composé, il est facile de comparer les densités des éléments à celle de la combinaison, ces densités étant toutes trois prises à la même température. Soient, par exemple, deux corps A et A' qui s'unissent dans la proportion de  $a$  grammes du premier pour  $a'$  du second; le poids du composé produit sera  $a + a'$ . Soient  $d, d'$ , les densités de A et de A' à une température déterminée  $t$ , les quantités  $a, a'$ , qui se combinent, occupent à  $t$  degré des volumes  $\frac{a}{d}, \frac{a'}{d'}$ , et si la combinaison s'était effectuée à  $t^0$ , sans changement de volume, la densité du composé serait :

$$\Delta = \frac{a + a'}{\frac{a}{d} + \frac{a'}{d'}} = \frac{(a + a')dd'}{ad' + da'}.$$

On arriverait à une expression analogue en considérant la combinaison, non plus de deux, mais de plusieurs corps; ainsi avec trois éléments, et en conservant des notations analogues, on aurait :

$$\Delta = \frac{a + a' + a''}{\frac{a}{d} + \frac{a'}{d'} + \frac{a''}{d''}} = \frac{(a + a' + a'')dd'd''}{ad'd'' + a'dd'' + a''dd'}.$$

La densité  $\Delta$  ainsi calculée, est ce que l'on appelle la *densité moyenne*; elle n'est jamais égale à la densité véritable du composé mesurée à  $t^0$ , ce qui démontre que le volume de ce composé n'est jamais la somme  $\frac{a}{d} + \frac{a'}{d'} = V$  des volumes de ses éléments.

*Contraction.* — Soit U le volume véritable qui correspond à la densité

réelle D; la quantité  $\frac{V-U}{V}$  représente la *contraction* C qu'éprouve chaque unité de volume par l'effet de la combinaison, on a donc :

$$c = \frac{V-U}{V} = 1 - \frac{U}{V}.$$

*Chaleur de contraction.* — M. H. Sainte-Claire Deville appelle *chaleur de contraction*, la quantité Q de chaleur nécessaire pour échauffer la combinaison formée, de manière à l'amener à une température  $\theta$  telle, que son volume U prenne la valeur V qu'il posséderait s'il n'y avait pas eu de contraction; il est facile de trouver l'expression de Q. Soit en effet K le coefficient de dilatation, entre 0° et  $\theta^\circ$ , du composé considéré; c, sa chaleur spécifique, supposée constante entre ces températures, on aura :

$$V = U(1 + K\theta),$$

d'où, pour la température à laquelle le corps reprend le volume de ses éléments :

$$\theta = \left(\frac{V}{U} - 1\right) \frac{1}{K}.$$

La quantité de chaleur Q nécessaire pour amener le corps à  $\theta$  sera donc :

$$Q = (a + a')C\theta$$

ou :

$$Q = (a + a') \frac{C}{K} \left(\frac{V}{U} - 1\right).$$

Cette quantité Q de chaleur, qui ramènerait le composé à occuper un volume égal à la somme de ceux de ses éléments, a été dégagée au moment de la combinaison, et M. H. Sainte-Claire Deville a constaté sur un certain nombre d'exemples que, dans les cas examinés par lui, le seul phénomène de la contraction suffit et au delà pour expliquer le dégagement de chaleur qui se produit au moment de la combinaison. Lorsque celle-ci s'effectue avec absorption de chaleur, on trouve que la chaleur de contraction, négative, correspond à une contraction aussi négative, c'est-à-dire à une augmentation de volume, et dans ce cas on a  $U > V$ ; le seul phénomène mécanique du changement de volume permet donc de rendre compte du phénomène thermique qui accompagne la combinaison. Il serait très intéressant de mesurer la chaleur de contraction d'un composé convenablement choisi, dont on pourrait déterminer aussi avec exactitude le coefficient de compressibilité; le premier élément permettrait de calculer la quantité de chaleur nécessaire pour faire varier d'une quantité donnée le volume du corps en question, le second fournirait le moyen d'évaluer la quantité de travail mécanique capable de produire ce même changement de volume. La comparaison de ces deux nombres conduirait à déterminer par une méthode toute nouvelle, l'équivalent mécanique de la chaleur.

**Contraction dans les phénomènes de dissolution.** — Quand on dissout un corps solide dans un liquide, le volume de la dissolution n'est pas égal à la somme des volumes du solide et du liquide employés, mesurés tous trois à la même température. Celui de la dissolution est en général inférieur à la somme des deux autres, et le changement d'état s'accompagne d'une contraction, de sorte que la densité réelle de la dissolution est supérieure à la densité moyenne calculée comme il a été dit plus haut; voici quelques exemples relatifs à des dissolutions aqueuses saturées :

Dissolution de :	Densité		Différence.
	Observée.	Calculée.	
Azotate de potasse ....	1,0800	1,0615	0,0185
Chlorure de sodium...	1,1014	1,0776	0,0238
Sulfate de magnésie..	1,1218	1,0936	0,0282
— de fer .....	1,0845	1,0643	0,0202
Chlorure de baryum ..	1,1392	1,1099	0,0293
Phosphate de soude...	1,0590	1,0380	0,0120
Sucre de canne.....	1,1026	1,0975	0,0051

Nous avons vu, du reste (p. 78), que le passage inverse donne lieu à une dilatation; en particulier, celle qui accompagne la cristallisation du sulfate de soude, est utilisée pour l'essai des pierres gélives.

Lorsqu'on ajoute de l'eau à une dissolution saturée ou non, on observe en général que la dilution de la liqueur s'effectue encore avec contraction de son volume, mais en même temps le coefficient de dilatation de la liqueur finale est supérieur à la moyenne des coefficients de dilatation des liquides que l'on mélange; en d'autres termes, la contraction produite par la dilution diminue à mesure qu'on opère à des températures plus élevées. Le fait a été vérifié par M. Marignac avec les dissolutions d'acide sulfurique, d'acide chlorhydrique, de sulfate de soude, de chlorure de sodium et de sucre de canne.

**Coefficient de contraction.** — Connaissant la densité  $d$  d'un sel anhydre, on en peut déduire immédiatement le volume  $V$  occupé par un équivalent  $p$  de ce sel. Si l'on dissout cette quantité  $p$  dans un litre d'eau, il est encore facile de mesurer le volume  $1 + v$  de la dissolution, et  $V - v$  représente la contraction effective que le sel a éprouvée par le fait même du changement d'état; MM. Favre et Valson appellent le rapport  $\frac{V - v}{V}$  *coefficient de contraction pris par rapport à V*. Ces savants ont constaté que les quantités de chaleur mises en jeu au moment de la dissolution, varient assez régulièrement à mesure que le coefficient de contraction augmente, ce qui les conduit à la conclusion déjà formulée par M. H. Sainte-Claire Deville, que la variation de la chaleur au moment de la dissolution est, au moins en partie, la conséquence de la contraction, c'est-à-dire qu'elle a sa source dans un phénomène purement mécanique.

La mesure du coefficient de contraction peut s'effectuer de la manière suivante: Prenons un poids d'eau constant, 1 kilogramme par exemple, et dissolvons-y un poids  $x$  d'un sel déterminé. Soit  $v$  la variation de volume, expri-

mée en centimètres cubes,  $x$  étant évalué en grammes, et  $1 + y$  la densité de la dissolution, on a :

$$1 + y = \frac{1 + x}{1 + v},$$

d'où :

$$v = \frac{x - y}{1 + y}.$$

Comme on connaît  $x$  et  $1 + y$ , la formule donne  $v$  ; on calculera sans difficulté  $V$ , et par suite le coefficient de contraction  $\frac{V - v}{V}$ .

Lorsqu'on dissout dans l'eau un sel anhydre très soluble, les premières portions dissoutes sont celles qui donnent la contraction la plus grande ; elle diminue rapidement à mesure que le titre de la liqueur s'élève, et tend à devenir insensible quand celle-ci devient presque saturée.

La dissolution des sels hydratés donne un coefficient de contraction plus faible que celui qui se rapporte aux sels anhydres correspondants ; il est d'autant moindre que le sel hydraté renferme un nombre plus considérable d'équivalents d'eau.

Enfin, il est à remarquer que les sels qui cristallisent anhydres, sont en même temps ceux dont le coefficient de contraction est le moindre, et que plus le coefficient d'un sel anhydre est élevé, plus grand est le nombre des équivalents d'eau auxquels il peut s'unir pour former un hydrate cristallisé.

**Modules de densités.** — M. Valson a indiqué une méthode qui permet de calculer la densité d'une solution saline quelconque, au moyen de la densité d'une autre solution, à l'aide de coefficients particuliers qu'il appelle *modules de densités*.

Considérons des dissolutions salines renfermant un équivalent, évalué en grammes, de sel anhydre par litre d'eau, et regardons chaque sel dissous comme ayant la formule  $MR$ ,  $M$  étant un métal,  $R$  un métalloïde simple ou complexe ; si l'on compare entre elles différentes liqueurs renfermant des sels différents du même métalloïde, l'expérience prouve qu'en passant d'une solution qui contient le composé  $MR$ , à une autre formée avec le composé  $M'R$ , on observe une variation constante de densité, indépendante de  $R$ , propre à  $M'$ , et qui suffit à caractériser ce métal. Il en est de même, si l'on passe d'une dissolution  $MR$  à une autre  $MR'$  contenant le même métal ; dans ce cas, la variation constante observée est indépendante de  $M$  et caractéristique de  $R'$ . Enfin, si l'on compare entre elles deux dissolutions  $MR$ ,  $M'R'$ , la variation totale de densité que l'on observe, est la somme des variations que l'on constate en comparant entre elles d'abord  $MR$  et  $M'R$ , puis  $MR$  et  $MR'$ . Il n'en serait plus ainsi toutefois, si les dissolutions que l'on considère étaient suffisamment concentrées.

M. Valson a pris comme point de départ une solution de chlorhydrate d'ammoniaque, dont la densité est 1,015, et il a dressé le tableau suivant des modules des différents éléments capables d'entrer en combinaison :

Module.		Module.	
Ammonium AzH <sup>4</sup> .....	0	Chlore.....	0
Potassium.....	30	Brome.....	34
Sodium.....	25	Iode.....	64
Calcium.....	26	SO <sup>4</sup> (SO <sup>3</sup> ,O) sulfate.....	20
Magnésium.....	20	AzO <sup>6</sup> (AzO <sup>5</sup> ,O) azotate.....	15
Strontium.....	55	CO <sup>3</sup> (CO <sup>2</sup> ,O) carbonate.....	14
Baryum.....	73	C <sup>2</sup> O <sup>6</sup> (2CO <sup>2</sup> ,O) bicarbonate..	16
Manganèse.....	37		
Fer.....	37		
Zinc.....	41		
Cuivre.....	42		
Cadmium.....	61		
Plomb.....	103		
Argent.....	105		

A l'aide de ces modules, il est aisé de passer de la densité d'une solution à celle d'une autre. On connaît, par exemple, celle 1,015 du chlorure d'ammonium, et l'on veut celle de l'azotate? pour cela on ajoutera à 1,015, le module 15 du radical  $\text{AzO}^6$ , ce qui donnera 1,030 pour la densité cherchée. Veut-on celle de l'azotate de potasse, connaissant celle du chlorhydrate d'ammoniaque? on ajoutera à 1,015, les modules 30 et 15 qui correspondent, le premier au potassium, le second à  $\text{AzO}^6$ , ce qui donnera 1,060, résultat conforme à celui que fournit la détermination directe. L'usage des nombres déterminés par M. Valsen permettra donc d'éviter d'avoir recours à une mesure, lorsqu'il s'agira de dissolutions d'un degré de concentration tel, que les propriétés des modules de densités leur soient applicables.

**Contraction dans les mélanges de liquides.** — Quand deux liquides se combinent ou se dissolvent pour donner un produit également liquide, au moment où on les mélange à une température  $t$ , par exemple, on observe une variation de chaleur, et la température passe par une valeur maximum  $\theta$ ; si  $V_1$ ,  $V_2$  sont les volumes des liquides primitifs à  $t$  degrés, celui du liquide résultant ne sera pas  $V_1 + V_2$ ; il présentera à  $\theta$  une valeur  $U$ , qui deviendra  $U'$  quand la température sera revenue à  $t$  degrés.  $U$  et  $U'$  sont toujours inférieurs à  $V_1 + V_2$ , c'est-à-dire qu'il y a toujours contraction, et celle-ci varie avec les proportions relatives des liquides employés.

M. H. Sainte-Claire Deville a établi que dans le cas que nous considérons, la température maximum  $\theta$  résultant du mélange est généralement plus petite que la température  $T$  que pourrait donner la variation de volume, si le liquide dégageait toute la chaleur qui lui correspond; en d'autres termes, la quantité de chaleur dégagée est toujours inférieure à la chaleur de contraction. Le seul phénomène de la contraction suffit donc et au delà pour expliquer le dégagement de chaleur produit au moment de la combinaison; une partie même de cette chaleur est absorbée et sert à faire passer le liquide du volume primitif  $V_1 + V_2$  correspondant à la température  $T$ , au volume  $U$  correspondant à  $\theta$ ; elle est accusée par la différence  $T - \theta$  de ces températures. Ainsi le liquide primitif a été refoulé en lui-même par suite de la combinaison.

Supposons les liquides enfermés dans un tube thermométrique, de telle façon que l'on puisse mesurer les volumes  $V_1 + V_2$ ,  $U$  et  $U'$ . Si l'on connaissait, entre  $T$  et  $\theta$ , le coefficient de compressibilité du liquide résultant, sa chaleur spécifique  $C$  entre ces températures et sa masse  $M$ , on pourrait calculer le poids  $P$  dont il faudrait le charger quand il occupe le volume  $V_1 + V_2$ , pour l'amener, en le comprimant, à la division qui correspond au volume  $U$ . Le niveau serait ainsi descendu dans le tube d'une certaine longueur  $l$ , et  $Pl$  représenterait un nombre de kilogrammètres correspondant au travail d'une quantité de chaleur égale à  $MC(T - \theta)$ . On conçoit que l'on pourrait arriver ainsi à la mesure de l'équivalent mécanique en se servant d'une action chimique.

*Mélanges d'alcool.* — Ces mélanges fournissent un exemple remarquable de ces dissolutions ou combinaisons de liquides avec changement de volume ; la contraction est considérable et peut dépasser 3 centièmes du volume primitif. Sa valeur maximum a lieu quand on prend  $V_1$  (alcool) = 52,3 et  $V_2$  (eau) = 47,7, on trouve alors  $U' = 96,35$ , la température commune  $t$  étant égale à 15 degrés ; ces proportions correspondent à la formule  $C^4H^{10}O^3,6HO$ . Le tableau ci-dessous donne, d'après Gay-Lussac, les densités de différents mélanges de ces liquides ; les chiffres qui indiquent le nombre de volumes d'alcool que renferment 100 volumes du mélange, représentent en même temps, d'après le mode de graduation de l'alcoomètre centésimal, le nombre de degrés que marquerait cet instrument, si on le plongeait à 15 degrés dans l'un quelconque de ces mélanges :

Nombre de volumes d'alcool.	DENSITÉS.	Nombre de volumes d'alcool.	DENSITÉS.	Nombre de volumes d'alcool.	DENSITÉS.	Nombre de volumes d'alcool.	DENSITÉS.	Nombre de volumes d'alcool.	DENSITÉS.
0	10000	21	9753	41	9507	61	9119	81	8617
1	9985	22	9742	42	9491	62	9096	82	8589
2	9970	23	9732	43	9474	63	9073	83	8560
3	9956	24	9721	44	9457	64	9050	84	8531
4	9942	25	9711	45	9440	65	9827	85	8502
5	9929	26	9800	46	9422	66	9004	86	8472
6	9916	27	9690	47	9404	67	8980	87	8442
7	9903	28	9679	48	9386	68	8956	88	8411
8	9891	29	9668	49	9367	69	8932	89	8379
9	9878	30	9657	50	9348	70	8907	90	8346
10	9867	31	9645	51	9329	71	8882	91	8312
11	9855	32	9633	52	9309	72	8857	92	8278
12	9844	33	9621	53	9289	73	8831	93	8242
13	9833	34	9608	54	9269	74	8805	94	8206
14	9822	35	9594	55	9248	75	8779	95	8168
15	9812	36	9581	56	9227	76	8753	96	8128
16	9802	37	9567	57	9206	77	8726	97	8086
17	9792	38	9553	58	9185	78	8699	98	8042
18	9782	39	9538	59	9163	79	8672	99	7990
19	9773	40	9523	60	9141	80	8645	100	7947
20	9763								



## § 42. — DU VOLUME SPÉCIFIQUE.

**Définitions.** — Le nombre que l'on obtient en divisant le poids équivalent d'un corps, par sa densité observée, porte le nom de *volume spécifique*; on le désigne encore par les expressions de *volume atomique*, *volume moléculaire*, lorsqu'au lieu de l'équivalent on prend le poids atomique ou moléculaire comme premier terme de la division. Si l'on considère un corps composé formé d'éléments dont les équivalents sont  $\Lambda$  et  $\Lambda'$ , et les densités  $d$  et  $d'$ , les quantités  $\alpha = \frac{\Lambda}{d}$ ,  $\alpha' = \frac{\Lambda'}{d'}$  sont dites *volumes spécifiques primitifs* des parties constituantes, et le nombre  $\frac{\Lambda + \Lambda'}{D} = \beta$  est le volume spécifique de la combinaison,  $D$  étant sa densité observée. Dans la plupart des cas l'expérience ne vérifie pas la relation

$$\beta = \alpha + \alpha'.$$

En effet, comme nous l'avons vu (p. 351), il y a ordinairement diminution de volume, ou contraction, par le fait de la combinaison; toutefois, la valeur de la contraction que l'on trouve en comparant à une même température, la somme des volumes spécifiques des parties constituantes à celui de la combinaison formée, n'est pas la même que l'on obtiendrait en faisant cette opération à une autre température. La comparaison rationnelle des volumes spécifiques doit être faite dans des conditions pour lesquelles l'action de la chaleur est la même sur chaque substance, et l'on appelle *températures correspondantes*, celles auxquelles les matières différentes subissent la même influence de la part de la chaleur; ce seront pour les liquides, par exemple, leurs points d'ébullition normaux, c'est-à-dire se produisant dans des circonstances telles qu'aucun retard ne puisse être apporté au changement d'état.

**Volume spécifique des corps solides.** — Les premières considérations sur les volumes spécifiques sont dues à M. Dumas; elles ont été développées ensuite par Avogadro et H. Kopp, et conduisent à des résultats intéressants.

**Métaux.** — Les volumes spécifiques des métaux, et peut-être ceux de tous les corps solides, éprouvent la même dilatation pour des intervalles thermométriques correspondants, c'est-à-dire que les coefficients de dilatation sont en raison inverse des volumes spécifiques. Celui de l'hydrogène en combinaison avec les métaux a été déduit par MM. Troost et Hautefeuille de l'étude des composés de ce gaz avec le sodium et le palladium. On trouve, en effet, avec l'alliage de sodium  $\text{Na}^{\text{II}}$ :

Densité de cet alliage.....	0,959
Densité du sodium.....	0,970

$$\text{Volume spécifique de Na}^{\text{II}} = \frac{47}{0,959} = 49,01,$$

$$\text{Volume spécifique du sodium Na}^2 = \frac{46}{0,970} = 47,42;$$

$$\text{d'où : volume spécifique de H} = 49,01 - 47,42 = 1,59.$$

et par conséquent : densité de l'hydrogène combiné au métal D, = 0,620,

en admettant que la combinaison s'est effectuée sans contraction.

L'alliage de palladium donne de même :

$$\begin{array}{ll} \text{Densité de l'alliage Pd}^2\text{H} & \dots\dots\dots 11,06 \\ \text{Densité du palladium} & \dots\dots\dots 12,00 \end{array}$$

$$\text{Volume spécifique de Pd}^2\text{H} = \frac{214}{11,00} = 19,3,$$

$$\text{Volume spécifique de Pd}^2 = \frac{213}{12} = 17,7,$$

$$\text{d'où : volume spécifique de H} = 19,3 - 17,7 = 1,6,$$

et par conséquent : densité de l'hydrogène combiné au métal, D = 0,62.

La concordance des nombres obtenus en partant de métaux aussi différents que le palladium et le sodium donne une grande importance à ces résultats. On voit que le volume spécifique de l'hydrogène combiné aux métaux est le plus petit des volumes spécifiques connus.

*Corps analogues.* — La comparaison des volumes spécifiques montre que pour les corps analogues leur valeur est sensiblement la même. Ainsi :

	Densité.	Équivalent.	Volume spécifique.	
{ Platine. ....	21,53	98,7	4,6	
{ Iridium. ....	21,8	99,0	4,5	
{ Palladium. ....	11,8	53,3	4,6	
{ Rhodium. ....	11,2	52,2	4,7	
{ Ruthénium. ....	12,26	52,2	4,2	
{ Osmium. ....	22,47	99,6	4,4	
{ Fer. ....	7,80	28,0	3,6	
{ Manganèse. ....	8,01	27,5	3,4	
{ Nickel. ....	8,82	29,5	3,4	
{ Cobalt. ....	8,51	29,5	3,5	
{ Soufre. ....	2,0	16,0	8,0	
{ Sélénium. ....	4,8	39,7	8,2	
Spinelles {	MgO, Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . ....	3,45	71,4	20,7
	ZnO, Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . ....	4,58	92,0	20,1
	MnO, Cr <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . ....	4,87	112,9	23,2
	ZnO, Cr <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . ....	5,31	118,0	22,2
	ZnO, Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . ....	5,13	120,6	23,5
	FeO, Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . ....	5,00	116,0	22,8

*Substances isomorphes.* — Pour les substances isomorphes il y a coïncidence très approximative des volumes atomiques; si la loi était rigoureuse, la conclusion

immédiate serait que dans ces substances la densité est proportionnelle à l'équivalent. En voici quelques exemples :

	Densité.	Équivalent.	Volume spécifique.
{ Sulfate de baryte . . . . .	4,446	116,5	26,20
{ — de strontiane . . . . .	3,588	92,0	25,65
{ — de plomb . . . . .	6,169	152,0	24,64
{ Sulfate de potasse . . . . .	2,662	87,0	32,68
{ Chromate de potasse . . . . .	2,705	93,4	34,52
{ $\text{Fe}^2\text{O}^3$ . . . . .	5,251	80,0	15,26
{ $\text{Cr}^2\text{O}^3$ . . . . .	5,210	77,4	14,85
{ $\text{Al}^2\text{O}^3$ . . . . .	3,531	54,4	14,59
{ $\text{CoS}^2 + \text{CoAs}^2$ . . . . .	9,298	241,0	38,26
{ $\text{NiS}^2 + \text{NiAs}^2$ . . . . .	6,238	241,0	38,63
{ $\text{SO}^2\text{MgO}, 7\text{HO}$ . . . . .	1,751	123,0	70,2
{ $\text{SO}^2\text{NiO}, 7\text{HO}$ . . . . .	2,037	140,5	69,0
{ $\text{SO}^2\text{ZnO}, 7\text{HO}$ . . . . .	2,036	143,0	70,5

Lorsque des substances, sans être rigoureusement isomorphes, cristallisent sous la même forme, et avec des angles très voisins, leurs volumes spécifiques sont aussi très rapprochés les uns des autres, et d'autant plus que la différence des angles de même espèce est plus faible. Par exemple, les carbonates rhomboédriques :

	Densité.	Équivalent.	Volume spécifique.	Angles du rhomboèdre.
$\text{CO}^2\text{ZnO}$ . . . . .	4,40	62,6	14,2	107°, 40'
$\text{CO}^2\text{MgO}$ . . . . .	2,94	42,0	14,3	107°, 25'
$\text{CO}^2\text{FeO}$ . . . . .	3,76	58,0	15,4	107°, 0
$\text{CO}^2\text{CaO}$ (spath) . . . . .	2,72	50,0	18,4	105°, 5'
$\text{CO}^2\text{MnO}$ . . . . .	3,74	57,5	15,4	106°, 5

de même, pour les carbonates prismatiques :

	Densité.	Équivalent.	Volume spécifique.	Angles.
$\text{CO}^2\text{CaO}$ (arragonite) . . . . .	2,93	50,0	17,1	63°, 44' et 71°, 33'
$\text{CO}^2\text{BaO}$ . . . . .	4,39	98,5	22,9	52°, 03 et 73°, 6
$\text{CO}^2\text{SrO}$ . . . . .	3,60	73,8	20,5	62°, 44 et 71°, 48
$\text{CO}^2\text{PbO}$ . . . . .	6,47	135,2	20,6	62°, 46 et 71°, 47

*Substances dimorphes.* — Les substances dimorphes, qui présentent sous leurs modifications distinctes deux densités différentes, ont par cela même des volumes atomiques différents ; il en résulte que, deux substances isomorphes étant comparées entre elles, leurs volumes spécifiques sont les mêmes, mais ils ne sont pas égaux à celui que présente l'une des deux substances, si elle est dimorphe, sous sa forme cristalline différente de la forme d'isomorphie. Ainsi :

	Densité.	Équivalent.	Volume spécifique.
Acide stannique . . . . .	6,960	75,0	10,77
Acide titanique . . . . .	4,249	44,0	9,65
	3,759	44,0	10,90

D'ailleurs la réciproque n'est pas vraie ; deux substances peuvent fort bien présenter le même volume spécifique et ne pas être isomorphes, telles sont, par exemple, l'arragonite et le carbonate de fer.

**Volume spécifique des liquides.** — En ce qui concerne les liquides, la comparaison de leurs volumes spécifiques ne doit être faite qu'à des températures auxquelles ils possèdent même tension de vapeur, et en particulier à leur température d'ébullition ; on arrive ainsi à des résultats simples dont voici les principaux :

Le volume spécifique d'un composé liquide est très sensiblement égal à la somme des volumes spécifiques de ses éléments, le même élément ayant essentiellement et toujours le même volume spécifique ; les composés isomères qui ont le même équivalent ont aussi des volumes spécifiques égaux, et quant aux volumes spécifiques des composés polymères, ils sont dans le même rapport que les équivalents de ces composés.

A des différences égales de composition, correspondent en général des différences égales dans les volumes spécifiques.

Il y a un rapport très simple, et souvent égalité, entre les volumes spécifiques des différents liquides organiques considérés à des températures inégales, mais pour lesquelles la force élastique de leurs vapeurs est la même.

Enfin, quand on considère les réactions entre des liquides et des solides, procédant par voie de double décomposition, les volumes atomiques pris à la température ordinaire de l'expérience, avant et après la réaction, restent sensiblement invariables ; la somme des volumes atomiques des corps qui réagissent, est égale à la somme de ceux des corps formés pendant la réaction.

## BIBLIOGRAPHIE

- AMERMULLER. — Mémoire sur une loi relative aux densités des composés binaires formés en proportions multiples. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], LXXV, 174.
- AVOGADRO. — Détermination des volumes atomiques dans les liquides. *Mémoires de l'Acad. des sciences de Turin*, [2], XII.
- Sur les volumes atomiques, et leur relation avec le rang que les corps occupent dans la série électro-chimique. *Mémoires de l'Acad. des sciences de Turin*, [2], VII, 1.
- Sur les volumes atomiques des corps. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XXIX, 248.
- BAUDRIMONT. — Recherches sur les variations qu'éprouvent les densités, dans un grand nombre de circonstances. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], LX, 78.
- BAUMHAUER (VON). — Mémoire sur la densité, la dilatation etc.... de l'alcool et des mélanges d'alcool et d'eau. *Mémoires de l'Acad. royale des sciences d'Amsterdam*, section des sciences 27 mai 1860.
- BERTHELOT. — Sur les volumes spécifiques des combinaisons conjuguées. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XLVIII, 334.
- BRAME. — Recherches sur les densités du soufre. *Comptes rendus*, XXXV, 748.
- BRUNNER. — Sur la densité de la glace à diverses températures. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XIV, 369.
- BUNSEN. — Détermination de la densité de la glace. *Archives de Genève*, XL, 28.
- DESPREZ. — Recherches sur le maximum de densité de l'eau pure et des dissolutions salines aqueuses. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], LXX, 5 ; LXXIII, 296.
- DUFOR. — Sur la densité de la glace. *Comptes rendus*, L, 1039.
- DUMAS et ROYER. — Sur les volumes des atomes. *Journal de physique*, juin 1821.

- FAYRE et VALSON. — Recherches sur la dissociation cristalline. *Comptes rendus*, LXXIII, 1144.
- FILHOL. — Des rapports qui existent entre le poids atomique, la forme cristalline et la densité des corps. *Comptes rendus*, XXI, 415.
- GENTILI. — Nouvelle méthode pour déterminer la pesanteur spécifique des corps solides. *Comptes rendus*, LIII, 1262.
- KOLB. — Études sur les densités de l'acide azotique. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], X, 136.
- KOPP (H). — Recherches sur la densité de quelques liquides. *Ann. der Chemie und Pharm.*, XCIV, 257; XCV, 307; XCVIII, 367.
- Sur les volumes spécifiques des combinaisons liquides. *Ann. der Chemie und Pharm.* Nouvelle série, XVI, 4; *Comptes rendus*, LVII, 283.
- Recherches sur les volumes spécifiques. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], IV, 462 (1842).
- Considérations sur le volume atomique, le poids spécifique, et l'isomorphisme. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], LXXV, 406.
- Note sur un voluménoètre. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], VI, 380.
- Sur la température à laquelle les volumes spécifiques des différentes substances sont comparables entre eux. *Ann. de chim. et de phys.*, VII, 389.
- Recherches sur les densités, les dilatations et les points d'ébullition de quelques liquides. *Ann. de chim. et de phys.*, XLVIII, 412; LVIII, 507.
- Considérations sur le volume atomique, l'isomorphisme et le poids spécifique. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], LXXV, 406.
- KUPFER. — Recherches sur la pesanteur spécifique des alliages et leur point de fusion. *Kartees Archiv für die Gesamte Naturlehre*, VII, 331.
- LOUGUINIE. — Densité et dilatation de la benzine et leurs homologues. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XI, 453.
- MARIGNAC. — Recherches sur les densités et les dilatations de quelques dissolutions. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XXII, 385.
- MEYER. — Nouvelle méthode pour examiner et vérifier les poids spécifiques des corps. *Comptes rendus*, XLVI, 999.
- PERSOZ. — Nouvelle méthode pour déterminer les poids spécifiques des solides. *Comptes rendus*, LX, 405.
- Recherches sur les volumes spécifiques des liquides. *Introduction à la chimie moléculaire*, 223-263, etc.
- PIERRE (I). — Recherches sur la densité de quelques liquides. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XLIII, 353.
- RAIMONDI. — Nouveau procédé pour obtenir les densités des corps solides, au moyen de la balance ordinaire. *Comptes rendus*, XLIII, 437.
- REGNAULT. — Sur un voluménoètre. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XIV, 217.
- RICHE. — Recherches sur la densité des alliages. *Comptes rendus*, LXVII, 1138.
- Recherches sur les alliages métalliques. *Comptes rendus*, LV, 143.
- Recherches sur les alliages; influence du recuit et de la trempe. *Comptes rendus*, LXIX, 344.
- ROSSETTI. — Maximum de densité et dilatation de l'eau distillée. *Ann. chim. et de phys.*, [4], X, 461; *Atti de l'Istituto Veneto*, [3], XIII.
- RUBBERG. — Changement de volume des mélanges d'eau et d'alcool. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], XLVIII, 33.
- RUDORFF. — Détermination de la densité des substances pulvérulentes. *Deutsche chemische Gesellschaft*, XIX, p. 249.
- SAINTE-CLAIRE DEVILLE (H). — Sur la contraction et la chaleur de contraction. *Comptes rendus*, L., 354-584.
- SAINTE-CLAIRE DEVILLE (H.) et DERRAY. — Sur la densité du platine et de l'iridium purs et de leurs alliages. *Comptes rendus*, LXXXI, 839.
- Leçons sur la dissociation professées en 1864 devant la Société chimique de Paris, p. 13 à 17.
- SAY. — Stéréomètre propre à déterminer le volume des corps. *Ann. de chim.*, XXIII, 1.
- SCHROEDER. — Sur les volumes moléculaires des substances organiques liquides. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XLII, 157, (1845). *Pogg. Ann.*, LI, 554; LII, 228.
- Sur les volumes atomiques des composés, comparés à ceux de leurs éléments. *Pogg. Ann.*, 1840.
- SEMENOFF. — Sur la loi des volumes dans les doubles décompositions chimiques. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], VI, 115.
- STERRY-HUNT. — Note sur les volumes atomiques. *Comptes rendus*, XLI, 77.
- TISSIER. — Sur les changements de densité qu'éprouvent les solides dans leur passage de l'état solide à l'état de dissolution. *Comptes rendus*, L, 494.
- TROOST et HAUTEFEUILLE. — Densité et chaleur de transformation de quelques isomères. *Comptes rendus*, 5 juillet 1869.

- TROOST et HAUTEFEUILLE. — Densité et volume atomique de l'hydrogène combiné aux métaux. *Ann. de chim. et de phys.*, [5] II, 14.  
 VALSON. — Propriétés modulaires des solutions salines au point de vue des densités. *Comptes rendus*. LXIII, 441.  
 VIOLETTE. — Recherches sur les densités des bois. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XXXIX, 313.

### § 43. — DENSITÉ DES GAZ.

Au lieu de prendre l'eau pour terme de comparaison, ce qui donnerait des nombres très petits, on compare habituellement le poids des divers gaz à celui de l'air; la *densité d'un gaz* est alors le rapport du poids d'un certain volume de ce gaz au poids du même volume d'air sec, à la température zéro, sous la pression de 760 millimètres. D'ailleurs, ce rapport étant connu, si l'on a déterminé le poids d'un litre d'air, rien ne sera plus facile que d'obtenir la densité du gaz prise par rapport à l'eau.

**Méthode de Regnault.** — Regnault a fait connaître une méthode qui, écartant les causes d'erreurs des procédés employés avant lui, permet de mesurer la densité d'un gaz avec une très grande exactitude.

On commence par choisir deux ballons faits avec le même verre et de 10 litres

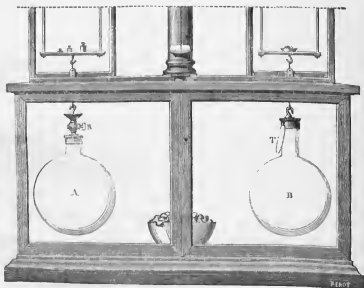


FIG. 79.

environ de capacité. L'un d'eux, A (fig. 79), destiné à contenir le gaz, est muni d'une monture à robinet R, puis on détermine exactement le volume de l'air déplacé par sa surface extérieure. Pour cela, après l'avoir rempli d'eau, on le pèse en le plongeant dans de l'eau ayant la même température; on le retire ensuite, et après l'avoir essuyé, on le pèse de nouveau; la différence entre les deux pesées donne le poids du liquide déplacé par la surface extérieure du ballon.

On détermine de la même manière le poids de l'eau que déplace la surface extérieure du second ballon B, après l'avoir muni d'une monture métallique simplement composée d'un manchon de laiton terminé par un crochet; on fait en sorte que ce volume soit un peu plus faible que celui de l'eau déplacée par le premier, puis on attache au second un petit tube de verre T fermé par les deux bouts, et qui déplace un volume d'eau précisément égal à la différence des volumes extérieurs des deux ballons. Avant de fermer définitivement la monture du deuxième, on verse dans son intérieur une certaine quantité de mercure, de telle façon que les deux ballons étant attachés aux plateaux d'une même balance, il faut ajouter 10 grammes environ du côté du ballon à robinet, pour établir l'équilibre.

La balance est disposée sur une grande armoire, dont la paroi supérieure est percée de deux ouvertures qui laissent passer les fils de suspension des ballons; ceux-ci sont donc suspendus à l'intérieur d'une cage vitrée et fermée, de manière à être soustraits complètement à l'agitation de l'air extérieur. Comme ils sont formés du même verre, on peut admettre qu'ils condensent à leur surface des quantités sensiblement égales d'humidité quand ils sont plongés dans la même masse d'air; si, en effet, après avoir essuyé les ballons on les suspend aux plateaux de la balance, et si on les abandonne pendant un temps suffisamment long pour qu'ils se mettent exactement en équilibre de température et d'humidité, l'équilibre une fois atteint est persistant. Regnault a pu laisser les ballons suspendus pendant quinze jours aux plateaux de la balance sans que l'équilibre ait été rompu, quoique, dans cet intervalle, la température ait varié de 0 à 17 degrés, et la pression barométrique de 741 à 771 millimètres.

L'appareil étant ainsi disposé, on commence, pour effectuer une détermination, par faire le vide aussi complètement que possible dans le ballon A à robinet, puis on le remplit du gaz dont on veut chercher la densité; on fait le vide de nouveau avec autant de perfection que possible, puis on laisse rentrer du gaz une seconde fois.

Afin d'éviter toute correction de température, ce qui nécessiterait la connaissance des coefficients de dilatation du verre et du gaz, on plonge le ballon dans un grand vase de zinc, où on l'entoure complètement de glace fondante, et quand il en a pris la température, on ouvre un instant le robinet R, afin que le gaz auquel on a eu soin de laisser un léger excès de pression, se mette en équilibre avec l'atmosphère extérieure. On enlève alors le ballon après l'avoir fermé, on le lave, on l'essuie et on le suspend au plateau de la balance, mais avant de faire la pesée, il faut attendre qu'il ait pris exactement la température de l'air ambiant et que sa surface se soit recouverte de la quantité normale d'humidité, ce qui demande souvent plus de deux heures; on doit, du reste, l'essuyer avec un linge humide, une serviette légèrement mouillée d'eau distillée, et non avec un linge sec, car celui-ci développerait à sa surface de l'électricité qui exige un temps excessivement long pour se dissiper, et qui, par l'attraction qu'elle exerce sur les parois de la cage, augmente notablement le poids du ballon. Toutes ces précautions ayant été observées, on pèse le ballon plein de gaz; on a d'ailleurs eu soin de noter la pression marquée par le baromètre au moment où l'appareil étant encore dans la glace, on a fermé son robinet.

On replace alors le ballon dans la glace fondante, et on le met en communication, par un tube à trois branches, d'une part avec une machine pneumatique, de l'autre avec un manomètre barométrique; on fait le vide, on mesure avec une très grande exactitude la pression du gaz qui reste à l'intérieur du ballon, puis on le ferme, on le retire de la glace et on le pèse avec toutes les précautions précédemment indiquées. Il est nécessaire, avant la première pesée, de faire rentrer le gaz, et de faire le vide, plusieurs fois successivement, pour bien éliminer tout l'air; ce n'est qu'à partir du quatrième remplissage que le gaz contenu peut être regardé comme pur, et qu'on lui trouve un poids constant.

Soient  $P$ ,  $p$  les poids du ballon plein de gaz, sous la pression  $H$  dans le premier cas, sous la faible pression  $h$  dans le second;  $P-p$  est le poids du gaz qui le remplit à zéro sous la pression  $H-h$ , son poids à zéro sous la pression normale est donc :

$$P-p \frac{760}{H-h}.$$

Après avoir ainsi mesuré le poids du gaz qui remplit le ballon à zéro sous une pression déterminée, on répète la série des opérations avec de l'air sec, de manière à obtenir le poids de ce corps qui le remplit à zéro, et sous la même pression; le quotient des deux nombres obtenus donne la densité, par rapport à l'air, du gaz considéré.

Quand la densité d'un gaz doit servir, comme on le verra plus loin, à la détermination des poids atomiques, il faut s'assurer que le corps sur lequel on opère suit la loi de Mariotte, quand il est sous une pression inférieure à celle de l'atmosphère. En effet, la loi des volumes des gaz, et les rapports simples qui existent entre leurs densités et leurs poids atomiques, n'existent en toute rigueur qu'à la limite, c'est-à-dire pour des gaz extrêmement dilatés; il faut donc s'assurer si l'anomalie dans ces lois ne commence pas à se faire sentir déjà vers la pression de l'atmosphère.

Pour faire cette vérification on commence par déterminer le poids  $P$  du ballon plein de gaz à zéro sous la pression atmosphérique, puis, au lieu de faire le vide complet dans ce ballon après l'avoir remplacé dans la glace, on n'y fait qu'un vide partiel, c'est-à-dire, qu'on détermine très exactement le poids du gaz qui le remplit à zéro sous des pressions de plus en plus faibles. On peut alors s'assurer si les nombres obtenus dans ces pesées satisfont à la loi de Mariotte.

Pour que la densité d'un gaz puisse servir à déterminer son poids atomique, il faut que le gaz présente absolument la même dilatation que l'air, que, par conséquent, sa densité par rapport à l'air, mesurée à  $t^\circ$ , soit exactement la même que sa densité à zéro; aussi Regnault dans ses expériences, après avoir opéré dans la glace, a-t-il déterminé en outre, à l'aide de son appareil, le poids du gaz qui, à 100 degrés sous la pression atmosphérique, remplit le ballon. Pour exposer celui-ci à la température de l'eau bouillante, il le suspendait au milieu d'un grand vase de tôle de 80 centimètres de haut sur 45 de diamètre, le robinet étant tantôt au-dessus du couvercle, tantôt plongé dans la vapeur, et dans ce dernier cas manœuvré à l'aide d'une clef traversant une tubulure adaptée à la paroi de l'éluve. En répétant les expériences faites plus haut sur le ballon à zéro, maintenant qu'il



est plongé dans la vapeur d'eau bouillante, on peut s'assurer si le gaz suit ou non la loi de Mariotte quand il est chauffé à 100 degrés.

*Détermination du poids du litre d'air.* — Pour passer des densités relatives à l'air, à celles rapportées à l'eau, il faut connaître très exactement le volume intérieur du ballon qui sert aux expériences, de manière à avoir le poids du litre d'air, ou, ce qui revient au même, la densité de ce gaz par rapport à l'eau; en multipliant par ce nombre les densités des gaz rapportées à l'air, on obtiendra leurs valeurs par rapport à l'eau.

Le kilogramme étant le poids d'un litre d'eau distillée privée d'air, à la température de 4 degrés environ (maximum de densité), Regnault a dû déterminer le poids de l'eau à 4 degrés, qui remplit la capacité que le ballon présente à zéro.

Pour cela faire, on introduit dans le ballon une petite quantité d'eau et l'on y fait le vide tout en le chauffant de manière à en bien expulser l'air par la vapeur qui se forme d'une manière continue. On adapte alors à la tubulure qui surmonte le col, un tube de verre deux fois recourbé, qui plonge jusqu'au fond dans un vase contenant de l'eau distillée pure et bouillante, pour en chasser l'air dissous; en ouvrant le robinet du ballon à densité, l'eau bouillante y pénètre lentement, sans arriver à aucun instant au contact de l'air. Le ballon une fois rempli, on enlève le tube recourbé que l'on remplace par un tube à boule plein d'eau bouillie, on laisse l'appareil revenir lentement à la température ambiante, puis on l'introduit dans la glace fondante, où on le laisse de douze à quinze heures pour qu'il se mette avec elle en équilibre de température. On ferme alors le robinet, on enlève le tube à boule, et on sort le ballon de la glace, pour le plonger dans un bain d'eau à une température légèrement supérieure à celle de la salle dans laquelle se trouve la balance; dans les expériences de Regnault, cette température était d'environ 6 degrés, et comme l'eau se contracte en s'échauffant de zéro à cette température, le ballon pouvait rester fermé sans qu'il y ait de rupture à craindre; enfin on le pèse ainsi rempli d'eau. On calcule à l'aide de ces données le poids de l'eau à zéro qui remplit le ballon à cette température, et comme la densité de l'eau à zéro est, à sa densité à 4 degrés, dans le rapport de 1 à 0,999881, on en déduit aisément le poids de l'eau à 4 degrés qui occupe la capacité que le ballon présente à zéro; le poids de l'air qui remplit le ballon à zéro, divisé par le poids d'eau ainsi trouvé, donne la densité de l'air par rapport à l'eau.

La méthode précédente ne peut pas être appliquée aux gaz tels que le chlore qui attaquent les montures métalliques; on opère sur eux comme sur des vapeurs, à l'aide de l'un des procédés que nous indiquerons plus loin.

*Densités des principaux gaz.* — Le tableau ci après contient les densités des gaz principaux, à zéro degré sous la pression de 760 millimètres :

Gaz.	Densité.	Poids du litre.
—	—	gr.
Air.....	1,00000	1,293200
Azote .....	0,97137	1,256167
Hydrogène.....	0,06926	0,089578
Oxygène.....	1,10563	1,429802
Acide carbonique.....	1,52901	1,977414
Chlore.....	2,44	3,18
Acide chlorhydrique...	1,278	1,635
— bromhydrique...	2,71	3,63
— iodhydrique.....	4,44	5,73
— sulfhydrique... ..	1,191	1,523
— sélénhydrique...	2,80	3,63
— tellurhydrique...	4,49	5,82
Gaz ammoniac.....	0,597	0,761
Hydrogène phosphoré..	1,214	1,52
— arsénié... ..	2,695	3,49
Protoxyde d'azote.....	1,527	1,971
Bioxyde d'azote.....	1,039	1,343
Acide sulfureux.....	2,25	2,87
Oxyde de carbone.....	0,968	1,254
Acétylène.....	0,92	1,165
Éthylène.....	0,971	1,254
Formène.....	0,558	0,716
Cyanogène.....	1,806	2,330
Hydure d'éthylène C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ..	1,075	1,343

*Cas où l'on ne dispose que d'une faible quantité de gaz.* — La méthode de Regnault ne peut être appliquée que lorsqu'on dispose d'une grande quantité du gaz dont on recherche le poids spécifique; si l'on n'en a que peu, on pourra opérer de la manière suivante: On prend un ballon de 300 à 400 centimètres cubes, muni d'un long col au milieu duquel est soudé un robinet de verre, et on le remplit de mercure pur et sec, puis on y fait arriver le gaz soumis à l'expérience de manière à le remplir jusqu'au-dessous du robinet. Pendant cette opération le ballon est entouré de glace, le corps en haut, l'extrémité ouverte plongeant dans le mercure, disposé en un mot comme le réservoir qui sert à mesurer le coefficient de dilatation des gaz lorsqu'on laisse varier à la fois la pression et le volume. Quand le ballon a pris la température zéro, on mesure la hauteur barométrique  $H$ , et celle  $h$  de la colonne de mercure qui demeure soulevée dans le col, puis on ferme le robinet; on retire alors le ballon, on l'essuie et on le pèse en établissant la tare dans la balance avec un ballon du même verre et très sensiblement du même volume extérieur; soit  $P$  le poids trouvé. On fait enfin le vide dans le ballon à l'aide d'une machine à mercure, de telle façon que la pression qui y reste ne soit qu'une fraction  $H'$  de millimètre, et l'on en détermine de nouveau le poids  $P_1$ ; la différence  $P - P_1$  représente le poids d'un volume de gaz occupant à zéro le volume du ballon, sous la pression  $H - h - h'$ , le poids du gaz qui remplirait ce volume à zéro sous la pression normale, serait donc :

$$(P - P_1) \frac{760}{H - h - h'}.$$

D'autre part, on détermine par un jaugeage au mercure, le poids  $\pi$  de ce métal qui, à zéro, remplit le ballon jusqu'au robinet; cela permet de calculer immédiatement son volume à zéro,  $\frac{\pi}{D_0}$ , et par suite le poids  $\frac{\pi}{D_0} \times 1,293$ , de l'air sec qui le remplirait à zéro. La densité cherchée du gaz est alors donnée par le quotient des deux poids :

$$\frac{(P - P_1) \frac{760}{H - (h + h')}}{\frac{\pi}{D_0} 1,293}$$

Ce procédé, soigneusement appliqué, donne des résultats précis, mais qui ne sauraient prétendre à l'exactitude de ceux que fournit la méthode de Regnault.

**Méthode de M. Bunsen.** — La méthode suivante, due à M. Bunsen, permet d'arriver rapidement à une évaluation approchée de la densité d'un gaz. L'appareil dont on se sert est un ballon d'environ 300 centimètres cubes de capacité, en verre mince, et muni d'un col long et étroit qui n'a que 3 millimètres de diamètre intérieur; celui-ci peut être hermétiquement fermé par un petit bouchon de verre très soigneusement rodé sur son extrémité, et il porte une graduation en millimètres. On commence par jauger le ballon une fois pour toutes, de manière à déterminer le volume qu'il présente jusqu'à chaque trait de la graduation, puis on dresse une table de ces volumes à une température déterminée.

Pour faire une expérience, on remplit le ballon de mercure, on le renverse sur une cuve, et l'on y fait pénétrer avec un tube effilé le gaz sur lequel on opère et que l'on a préalablement desséché. On peut encore, et c'est le procédé que M. Bunsen recommande, faire pénétrer d'abord dans le ballon un peu de chlorure de calcium que l'on fond contre ses parois, et qui complètera la dessiccation du gaz; quoi qu'il en soit, on s'arrête lorsque le niveau du mercure dans le col du ballon, n'est plus qu'à quelques millimètres au-dessus du niveau de la cuve, puis on abandonne quelque temps l'appareil à lui-même pour qu'il prenne la température ambiante, et l'on vise avec une lunette la position du ménisque de mercure soulevé dans le col gradué; on note donc au même instant la hauteur  $H$  du baromètre, celle  $h$  du mercure soulevé dans le col, la température  $t$  de l'air ambiant, et la division du col à laquelle le mercure affleure, ce qui donne le volume  $v$  occupé par le gaz. Cela fait, on place le bouchon sur le col et l'on retire le ballon de la cuve, puis on le pèse, ce qui donne son poids  $P$ . On adapte alors au col un petit tube plein de chlorure de calcium, et l'on place le ballon sous une cloche, dans laquelle on fait le vide plusieurs fois de suite, en laissant successivement rentrer de l'air; enfin le ballon étant ainsi rempli d'air sec à la température  $t_1$ , sous la pression  $H_1$ , on ôte le tube à chlorure qu'on remplace par le bouchon, et l'on détermine de nouveau le poids  $P_1$  de l'appareil. Si l'on appelle  $\alpha$  le poids d'un centimètre cube d'air, et  $\alpha$  le coefficient de dilatation des gaz, la densité cherchée sera donnée par l'expression :

$$D = \frac{P - \left( P_1 - va \frac{H_1}{760} \frac{1}{1 + \alpha t_1} \right)}{va \frac{H - h}{760} \frac{1}{1 + \alpha t}}$$

**Méthode fondée sur la diffusion.** — Quand la quantité de gaz que l'on possède est trop petite pour que l'on puisse en remplir un ballon de 300 à 400 centimètres cubes, on peut avoir recours à l'emploi d'un procédé indiqué par M. Bunsen, et fondé sur la loi d'écoulement des gaz par des orifices étroits

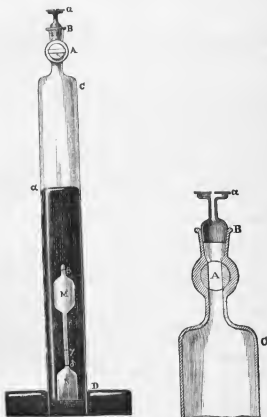


FIG. 80.

pratiqués en mince paroi (effusion). Nous avons vu (p. 310) que, dans ce cas, lorsque deux gaz différents s'écoulent par un même orifice, à la même température et sous la même pression, il en passe des volumes égaux dans des temps proportionnels aux racines carrées de leurs densités; si donc, on fait écouler successivement dans les mêmes conditions, et par un même orifice, de l'air et un autre gaz, le rapport des carrés des temps d'écoulement de volumes égaux, sera la densité cherchée. L'appareil employé par M. Bunsen se compose d'un tube de verre CD (fig. 80), effilé à l'une de ses extrémités et portant un robinet de

verre A ; sur celui-ci est adapté un bouchon B de verre, soigneusement rodé, et portant à son extrémité supérieure une ouverture fermée par une lame mince de platine *a* dans laquelle se trouve pratiqué l'orifice d'écoulement. Le tube CD a une capacité de 60 à 80 centimètres cubes ; il porte un trait  $\alpha$  de repère, au tiers environ de sa hauteur.

Pour faire une détermination, on remplit le tube CD de mercure, on le dispose sur une cuve profonde et l'on introduit à son intérieur un petit flotteur de verre MN, ayant la forme indiquée par la figure, et portant trois traits,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , tracés sur le verre. Cela fait, on remplit le tube CD de gaz, on ferme le robinet A, et l'on enfonce CD dans la cuve, jusqu'à ce que le trait  $\alpha$  vienne marquer le niveau extérieur du mercure ; le flotteur est alors noyé dans le métal et le gaz occupe sous une pression déterminée, tout l'espace situé au-dessus du trait. On ouvre ensuite le robinet, l'écoulement a lieu par l'orifice de la plaque *a*, et à mesure que le gaz sort, le flotteur s'élève peu à peu, le tube CD étant maintenu sur la cuve à l'aide d'un support, dans une position invariable. On vise avec une lunette le flotteur MN, et quand le trait  $\beta$  apparaît, on commence à mesurer le temps à l'aide d'un compteur ; le flotteur monte peu à peu, au moment où  $\gamma$  sort du mercure on se prépare à arrêter le chronomètre, et lorsque  $\delta$  émerge à son tour, on met fin à l'expérience ; on a noté le temps *t* pendant lequel s'est écoulé un volume de gaz égal au volume du flotteur depuis sa partie supérieure  $\beta$  jusqu'au trait  $\delta$ . On recommence enfin l'opération identiquement de la même manière, mais en remplaçant le gaz primitif par de l'air, et l'on note la nouvelle durée *t'* d'écoulement ; le rapport  $\frac{t'^2}{t^2}$  donne la densité cherchée. Cette méthode conduit à des résultats très approchés, M. Bunsen a trouvé, par exemple :

Acide carbonique.....	1,529
Hydrogène.....	0,078

M. Soret s'est également servi du même principe pour évaluer la densité de l'ozone, en comparant sa vitesse de diffusion à celle du chlore ; comme ces corps attaquent les métaux, il a opéré dans un appareil tout en verre, en employant comme liquide propre à déplacer les gaz, l'acide sulfurique concentré qui, à la température ordinaire, n'a d'action sur aucun d'eux ; il a trouvé, pour cette densité, le nombre 1,658, c'est-à-dire une fois et demie la densité de l'oxygène.

**Méthode de MM. V. et C. Meyer.** — MM. Meyer ont décrit une nouvelle méthode pour la détermination de la densité des gaz à haute température. Leur appareil est un vase cylindrique à longue tige, en verre, en porcelaine ou en platine, rempli d'air, et qui doit être maintenu à une température constante tant que dure l'expérience. On y introduit un poids connu de la substance à vaporiser, ou de la matière qui se décompose en donnant un gaz, et la vapeur ou le gaz chasse une quantité d'air équivalente que l'on mesure et dont on compare le poids à celui de la substance employée, ce qui donne la densité cherchée. Le cylindre est chauffé soit dans un bain liquide, soit dans un bain de vapeur, soit directement dans la flamme du four Perrot à double paroi. Il suffit de deux à quatre minutes pour faire une expérience, et l'on peut admettre que, pendant

ce temps, la température de l'air chassé est rigoureusement la même que celle du gaz ou de la vapeur.

M. Crafts a modifié cet appareil, en faisant communiquer le réservoir cylindrique avec deux tubes en U calibrés, et divisés en dixièmes de centimètre cube. A une branche de l'U, est adapté un vase mobile qui sert à faire varier la pression, tandis que l'autre se termine, à la partie supérieure, par un petit réservoir d'environ 9 centimètres cubes, et communiquant, par un conduit capillaire, avec le cylindre. L'un des tubes amène le gaz étudié à travers un canal étroit de platine ou d'argile, jusqu'au fond du cylindre, et l'air ou tout autre gaz qui sort de celui-ci à sa partie supérieure, pénètre dans le second tube en U, où il est mesuré; ces tubes sont, suivant les cas, remplis avec de l'eau, du mercure, ou de l'acide sulfurique. Les mesures sont susceptibles d'une grande précision, et, quand à la température ordinaire on introduit dans le cylindre un certain volume d'un gaz, puis qu'on mesure le volume de l'air déplacé, on trouve les résultats exacts jusqu'au centième de centimètre cube.

*Densité du chlore.* — En mesurant la densité du chlore à la plus forte chaleur du four Perrot, MM. Meyer trouvent qu'à une température comprise entre 1240 et 1567 degrés, cette densité n'est plus 2,45, comme de zéro à 600 degrés environ, mais qu'elle s'abaisse jusqu'à 1,63; voici, du reste, leurs résultats :

Température.	Densité.	
	I.	II.
Degrés.	—	—
620	2,42	2,46
808	2,21	2,19
1028	1,85	1,89
1242	1,65	1,66
1392	1,66	1,67
1567	1,60	1,67

Cette variation de la densité fait penser à ces savants que le chlore ne serait pas un corps simple, mais qu'il serait formé d'oxygène uni à un élément qui n'a pas été isolé, le murium; cette conclusion s'appuierait en outre sur ce fait, qu'en chauffant fortement du chlore, M. Meyer croit avoir obtenu de l'oxygène provenant de sa décomposition. Cependant, quoiqu'il admette que ses vases sont imperméables et qu'ils ne sont pas attaqués par le chlore, ce savant n'a pas pu trouver les autres produits de la décomposition.

M. Lieben interprète le fait en admettant qu'entre 1200 et 1600 degrés, le coefficient de dilatation du chlore peut être supérieur à celui de l'azote et de l'oxygène, tandis qu'au-dessous de 600 degrés, les coefficients de dilatation des trois gaz seraient égaux; il en résulterait que la densité du chlore, par rapport à l'azote et à l'air, serait, vers 1500 degrés, plus petite que de zéro à 600 degrés.

On peut encore imaginer qu'à température élevée, le chlore se décompose en une matière deux fois moins condensée, dont la densité serait, par conséquent, 1,23; si, dans un certain intervalle de température, la décomposition était complète et qu'à la chaleur du four Perrot, l'état d'équilibre soit tel que la moitié

du chlore seulement fût dédoublée, il en résulterait un mélange dont la densité serait les deux tiers de la densité 2,44 du chlore, nombre qui concorderait avec les déterminations de M. Meyer.

*Densité du brome et de l'iode.* — M. Crafts a cru constater qu'à une température voisine de 1500 degrés, le brome, au lieu de présenter sa densité ordinaire, 5,24, en offre une qui descend jusqu'à 4,3.

Les expériences les plus nombreuses ont été effectuées sur l'iode; celui-ci comparé à l'air diminuerait aussi de densité, pour augmenter de volume dans la proportion de 1 à 1,5, sa densité de 8,657 qu'elle est vers 450 degrés, s'abaissant à 6 environ à la température la plus élevée que donne le four Perrot avec un très fort tirage.

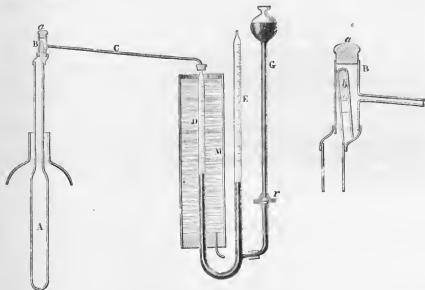


FIG. 81.

*Expériences de MM. Crafts et Meter.* — Le procédé que ces savants emploient, consiste à mesurer l'accroissement de volume qui correspond à la volatilisation d'un poids connu d'iode (ou d'une autre substance volatile) dans un système de vases hermétiquement fermés.

Le réservoir A (fig. 81), d'abord plein d'air sec, est un cylindre de 12 centimètres de long sur 4 de diamètre, ce qui lui donne une capacité d'environ 150 centimètres cubes; il est surmonté d'une tige de 3 à 4 millimètres de diamètres, qui doit être très étroite, pour que l'air et la vapeur ne puissent se mélanger par voie de diffusion. A la partie supérieure, on peut adapter, à l'aide d'un caoutchouc, une pièce mobile B, fermée par un bouchon *a*, et communiquant par le tube C avec une sorte de manomètre à branches calibrées D, E; les divisions tracées sur les deux branches sont les mêmes, ce qui rend facile le maintien du même niveau dans toutes les deux, la position de ce niveau pouvant être

réglée à l'aide d'un tube latéral G, muni d'un robinet *r*, et terminé par un réservoir plein de liquide. Le tube D est enveloppé d'un manchon M, rempli d'eau à température constante.

L'iode étant fondu et pesé dans un petit cylindre *b* de platine, fermé par un bouchon également en platine, on introduit *b* dans la partie B de l'appareil, où on l'appuie contre le caoutchouc, puis on place le bouchon *a*, et l'on fait la lecture du volume dans le tube gradué D. On déplace alors légèrement la pièce B, de manière à faire tomber en A le tube *b*, puis on la ramène à sa position primitive en prenant toutes les précautions capables de prévenir une fuite ou un changement quelconque de volume. La vapeur d'iode qui se produit en A forme une sorte de piston qui pousse l'air devant lui, et le fait affluer dans la branche D. Si ce tube est étroit, entouré d'eau, et mouillé intérieurement, une minute suffit pour que l'air déplacé prenne la température du manchon M, et se charge de la quantité de vapeur d'eau qui correspond à cette température.

Le réservoir A peut être chauffé dans la vapeur du soufre, et alors il est en verre ; pour les températures plus élevées, comprises entre 450 et 1500 degrés environ, il est en porcelaine, et entouré d'une enveloppe réfractaire de fer ou de terre. Pour le chauffer entre 500 et 900 degrés, on le plonge dans un bain de plomb ; on emploie le four Perrot, quand il s'agit de le porter au delà de 900 degrés.

Afin d'éviter toute élévation de température de l'appareil DE, on le protège contre le rayonnement du fourneau avec un écran que traverse le tube C.

A l'aide de cet appareil, MM. Crafts et F. Meier ont trouvé pour la densité de la vapeur d'iode :

Température.	Densité.
—	—
Degrés.	
445	8,70 à 8,78
667 à 682	8,58 à 8,06
757 à 770	8,05 à 8,28
831 à 878	8,04 à 8,14
1039 à 1050	7,18 à 6,83
1270 à 1280	6,07 à 5,57
1390	5,23 à 5,31

Par sa méthode, M. Victor Meyer a trouvé de son côté :

Température.	Densité.
—	—
Degrés.	
251 à 450	8,83 à 8,89
586	8,71 à 8,73
842	6,68 à 6,80
1027	5,75 à 5,74
1570	5,67 à 5,60

Admettant que la densité de l'iode commence à varier entre 600 et 700 degrés, et qu'elle diminue progressivement à mesure que la température s'élève, jusqu'à ce que le rapport de la densité réelle à la densité théorique devienne, vers 1400 degrés, égal à 0,60, ces savants supposent que cette diminution peut continuer jusqu'à ce qu'à une température plus élevée le rapport devienne égal à



0,50. MM. Crafts et Meier ont trouvé dans de nouvelles expériences 5,06 pour la densité de la vapeur de l'iode à 1463 degrés, et ils pensent que si l'on peut admettre qu'il y a dissociation de l'iode, celui-ci se dédouble, I<sup>2</sup> donnant naissance à I + I.

Expériences de M. Troost. — M. Troost a repris l'étude de la densité de l'iode, avec les appareils qui avaient anciennement servi à M. H. Sainte-Claire Deville et à lui, pour déterminer la densité des vapeurs de sélénium et de tellure. Le ballon de porcelaine contenant de l'iode est placé dans un moufle horizontal de terre réfractaire, chauffé lui-même dans un fourneau alimenté par de l'huile lourde de houille, la température est très exactement déterminée avec le thermomètre à air que nous avons décrit (p. 102); M. Troost a trouvé :

Pression.	Température.	Densité.
—	—	—
Millim.	Degrés.	
756,14	1235,5	5,82
755	1241,5	5,71
757	1250,0	5,65

Ces nombres ont été calculés avec les données expérimentales, en admettant que la vapeur d'iode a un coefficient de dilatation constant et égal à celui de l'air. Pour savoir si l'on a le droit de faire cette hypothèse, M. Troost a déterminé la densité de l'iode à une température constante, mais sous des pressions variables; voici ses résultats :

Température .....	440°	440	440	440	440
Pression au moment de la fermeture du ballon.....	768 <sup>mm</sup>	67,2	48,6	48,57	34,52
Densité calculée en appliquant la loi de Mariotte. ....	8,70	8,20	7,75	7,76	7,35

*Conclusions à tirer de ces expériences.* — Il résulte de ces recherches, que la densité de la vapeur d'iode calculée en supposant la loi de Mariotte exacte ( $VP=1$ ), et en lui attribuant le coefficient de dilatation de l'air ( $\alpha=0,00367$ ), diminue tout aussi bien à basse qu'à haute température. Dès lors, toutes les hypothèses faites sur une dissociation, ou sur un changement isomérique possibles de l'iode, deviennent difficilement admissibles. Rien, dans l'état actuel de nos connaissances, n'autorise à admettre qu'un abaissement de pression suffise pour produire une modification de cette nature; tout ce que l'on peut nécessairement conclure des expériences faites à hautes températures, ou sous basses pressions, est que le coefficient de dilatation de la vapeur d'iode varie avec la température, et que son coefficient de compressibilité change avec la pression.

On admet souvent en principe que la densité d'un gaz est constante, conclusion déduite des expériences relatives à la dilatation des gaz par la chaleur (loi de Gay-Lussac) et à leur compressibilité (loi de Mariotte). C'est en s'appuyant sur ces données et sur celles qui se rapportent à la chaleur spécifique des corps gazeux (loi de Dulong et Petit), qu'on regarde les gaz simples comme éprouvant

à la fois un même accroissement d'énergie totale et de force vive de translation, quand ils subissent une même variation de température.

Or, comme l'a fait observer M. Berthelot, ces trois lois n'ont été démontrées que pour l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, et de plus, ce savant a établi que leur ensemble est incompatible avec les expériences de MM. Kundt et Warburg sur la vitesse du son dans la vapeur de mercure. Les recherches de MM. Meyer, celles de MM. Crafts et Meier sur la décroissance de la densité des éléments halogènes, sous pression constante, à mesure que la température s'élève, celles de M. Troost sur l'iode, à température constante, mais sous des pressions très variables, sont encore plus contraires aux lois ci-dessus énoncées. Ainsi, les deux premières, établies seulement sur trois gaz simples, ne sont pas applicables au chlore, au brome et à l'iode; la variation de la force vive de translation de ces éléments sous l'influence de changements considérables dans leur température ou dans leur pression, surpasse de beaucoup la même variation éprouvée par l'air dans les mêmes circonstances.

La loi des chaleurs spécifiques ne s'applique pas davantage aux corps de la famille du chlore; en effet, celles du chlore et du brome gazeux surpassent, d'un quart environ, entre 0° et 200°, celles des autres gaz simples. Or, entre ces limites de température on ne peut admettre aucune dissociation de ces corps, si bien que, pour eux, l'accroissement d'énergie totale surpasse celui des trois autres gaz (oxygène, hydrogène, azote) étudiés jusqu'ici, tout comme le fait l'accroissement de la force vive de translation.

Ce dernier accroissement est progressif, comme la diminution de densité de l'iode, et M. Berthelot conclut, comme M. Troost, qu'on ne peut tirer de ce fait aucune conclusion correcte relative à la variation du nombre des molécules. Ce genre de raisonnement devient en effet arbitraire, dès que le poids de la molécule d'iode envisagée à haute température ou sous faible pression échappe aux définitions anciennes. Or, les trois lois qui constituent la seule base scientifique sur laquelle repose la détermination physique des poids moléculaires, et par suite la numération des atomes, cessant d'être vraies pour certains éléments, les définitions du poids moléculaire, et du nombre des atomes de ces éléments deviennent de pures conventions.

## BIBLIOGRAPHIE

- BERTHELOT. — Observations sur la densité de la vapeur d'iode. *Comptes rendus*, XCI, 77.  
 BIOT et ARAGO. — Détermination du poids du litre d'air. *Mémoires de l'Acad. des sciences*, 1806.  
 CRAFTS. — Sur la densité du chlore et de quelques gaz à de hautes températures. *Comptes rendus*, XC, 183-309.  
 CRAFTS ET MEIER. — Sur la densité de la vapeur d'iode. *Bulletin de la Société chim. de Paris*, XXXIII, 501, 551; XXXIV, 2.  
 DUMAS et BOUSSINGAULT. — Recherches sur la composition de l'air. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], III, 268.  
 LIEBEN. — Sur la densité du chlore à température élevée. *Comptes rendus*, LXXXIX, 353.  
 MEYER (V. et C.). — Nouvelle méthode pour déterminer la densité des gaz et des vapeurs. *Berichte der chemischen Gesellschaft*, XII, 1115, 1196, 1284, 1426 (juillet 1879).  
 REGNAULT. — Détermination de la densité des gaz. *Relation des expériences entreprises pour déterminer les lois et les données numériques qui entrent dans le calcul des machines à vapeur*, 1847, 2<sup>e</sup> mémoire, 121.  
 — Détermination du poids du litre d'air. *Id.*, 3<sup>e</sup> mémoire, 151.

REGNAULT. — Notes sur quelques appareils propres à déterminer les densités des gaz ou des vapeurs. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], LXIII, 45.

SORET. — Recherches sur la densité de l'ozone. *Archives des sciences de la Bibl. universelle*, décembre 1867; *Comptes rendus*, LXI, 944; LXIV, 904.

TROOST. — Sur la densité de la vapeur d'iode. *Comptes rendus*, XCI, 55.

#### § 44. — DENSITÉS DES VAPEURS

On définit la densité d'une vapeur, le rapport du poids d'un certain volume de cette vapeur à une température et sous une pression données, au poids d'un égal volume d'air pris dans les mêmes conditions de température et de pression.

La détermination de ce rapport peut s'effectuer, selon les cas, de plusieurs manières.

**Méthode de Gay-Lussac.**— Cette méthode n'est pas une application immédiate de la définition; elle consiste en la mesure du volume occupé par un poids déterminé de vapeur, dans des conditions connues de pression et de température. L'appareil de Gay-Lussac (fig. 82) a pour pièce principale une grande éprouvette de verre A, exactement divisée en centimètres cubes; on la dessèche avec soin, on la remplit de mercure pur et sec et on la renverse sur un bain de mercure sec, placé dans une marmite de fonte C; elle est maintenue dans la position verticale par un support convenablement disposé.

On remplit du liquide dont on veut mesurer la densité de vapeur, une ampoule de verre mince préalablement pesée; quand elle est pleine, on la ferme à ses deux extrémités en les fondant à la lampe, puis on en détermine de nouveau le poids; on en déduit par différence celui du liquide contenu. On fait ensuite passer l'ampoule dans l'éprouvette graduée, au sommet de laquelle elle vient se placer en traversant la colonne de mercure, puis on dépose autour de l'éprouvette un manchon A de verre, maintenu verticalement par un anneau et un support, et fixé au fond de la marmite à l'aide d'une pièce de fer qui permet d'effectuer un mouvement de balanette; enfin on remplit le manchon d'eau et l'on y plonge un thermomètre T.

La marmite étant placée sur un fourneau F, le mercure s'échauffe et communique sa chaleur à l'eau du manchon placée au-dessus de lui, le liquide de l'ampoule s'échauffe à son tour, la brise en se dilatant, se répand dans l'éprouvette, s'y réduit en vapeur et déprime le mercure. Lorsqu'on est arrivé à la température à laquelle on doit observer, on s'assure que, dans la cloche graduée, il n'y a, à la surface du mercure, aucun excès de liquide, sinon il faut recommencer l'expérience et en employer une quantité moindre; il est même presque toujours nécessaire de faire une opération préliminaire, qui sert précisément à déterminer à peu près le poids de matière que l'on doit employer.



FIG. 82.

Quand le liquide est complètement réduit en vapeur, on agite l'eau du manchon à l'aide d'un agitateur métallique M, de telle façon que ses différentes parties soient très sensiblement à la même température; on note alors le volume V de la vapeur, c'est-à-dire le nombre de divisions qu'elle occupe dans l'éprouvette graduée, et sa température  $\theta$  qu'on admet être celle que marquent les thermomètres placés dans l'eau du manchon; enfin, on mesure la pression barométrique H, et la hauteur  $h$  du liquide soulevé dans l'éprouvette. Cette dernière opération se fait avec un cathétomètre; on vise successivement le niveau supérieur du mercure dans l'éprouvette, et le sommet d'une vis d'acier, dont on amène la pointe inférieure en contact rigoureux avec la surface du mercure de la marmite; cette vis, soutenue par un écrou glissant sur une potence fixée à la paroi de la marmite, présente, entre ses deux pointes, une longueur qu'on détermine une fois pour toutes. Ces mesures faites, il est aisé de calculer la densité; en effet, les divisions de la cloche ayant été tracées à zéro, le volume V, occupé par la vapeur à  $\theta^\circ$ , est, en réalité,  $V(1+K\theta)$ , K étant le coefficient de dilatation de l'éprouvette (coefficient que l'on peut déterminer directement avec beaucoup d'exactitude, en faisant fonctionner cette éprouvette comme thermomètre à poids); la différence  $H-h$  ayant été réduite à zéro, on aura, en appelant  $p$  le poids du liquide contenu dans l'ampoule,  $\alpha$  le poids du litre d'air,  $\alpha$  le coefficient de dilatation des gaz, et  $x$  la densité cherchée :

$$V(1 + K\theta) \frac{H - h}{760} \frac{1}{1 + \alpha\theta} \alpha \cdot x = p,$$

équation qui permet de déterminer  $x$ .

Ce mode de détermination présente de nombreux inconvénients dont quelques-uns sont très graves. La mesure de  $\theta$  est incertaine, car l'appareil, étant chauffé par le bas, la chaleur ne se transmet que difficilement à l'eau par le mercure; cette eau, enfermée dans un manchon étroit et chauffé par la partie inférieure, ne peut avoir une température uniforme, car il n'est pas possible au moment de la mesure d'employer un agitateur; en effet, le mouvement qu'il imprimerait à l'eau se communiquerait au mercure de la marmite, et, par suite, à celui de l'éprouvette, ce qui donnerait une très grande incertitude à la mesure de V; l'emploi de l'agitateur ne pouvant avoir lieu, les thermomètres du manchon ne donnent que des indications peu exactes, car elles se rapportent seulement au point de la masse dans lequel ils sont plongés. D'autre part, la hauteur  $h$  est mal connue; la température étant incertaine, la hauteur, réduite à zéro, est inexacte, d'autant plus que, dans la mesure de  $h$ , on est exposé à des erreurs de réfraction qui se produisent toujours, quand on vise à travers un manchon plein de liquide; enfin, ce procédé présente le grave désavantage de ne pouvoir pas être appliqué au-dessus de 100 degrés. On a bien essayé de remplacer l'eau du manchon par de l'huile, mais celle-ci, lorsqu'on la chauffe, perd en grande partie sa transparence, ce qui rend les lectures de niveau impossibles. Ainsi l'emploi de cette méthode est limité, et de plus, elle donne des résultats peu précis dans les limites entre lesquelles elle est applicable.

**Méthode de M. Dumas.** — On prend un ballon de verre à long col, d'environ

400 centimètres cubes de capacité, et on le chauffe lentement dans la flamme d'une lampe d'émailleur, jusqu'à le porter au rouge sombre, afin de détruire complètement les poussières organiques qui adhèrent à la paroi intérieure. Quand il est froid, on le lave à l'acide azotique, puis à l'eau pure, et on le dessèche complètement en faisant passer à son intérieur un courant d'air sec, tandis qu'on le chauffe aux environs de 100 degrés à l'aide d'une lampe à alcool ou d'un bec de gaz; enfin, lorsqu'il est bien sec, on étire son col à la lampe, de manière à lui donner la forme représentée dans la figure 83. On chauffe alors légèrement le ballon A, et l'on plonge sa pointe effilée dans le liquide dont on veut déterminer la densité de vapeur, de manière à en faire pénétrer 10 centimètres cubes environ; on le retourne, et on l'assujettit sur un support de cuivre qui le maintient dans une position fixe. Ce support se compose de deux anneaux, C, B, de métal; l'inférieur, soutenu par trois petits pieds qui l'élèvent à 3 centimètres du sol, porte deux montants à coulisse, reliés par une traverse; l'anneau supérieur est muni de deux prolongements qui glissent dans les coulisses des montants. On engage le ballon entre les deux anneaux, et on le maintient dans une position invariable à l'aide de deux vis D qui, prenant leur écrou dans la traverse horizontale, pressent sur l'anneau supérieur. Cette traverse porte encore une tige verticale qui soutient une potence G mobile autour de son axe; celle-ci est destinée à supporter deux thermomètres T, et comme en tournant elle décrit un plan horizontal, on peut faire occuper aux deux thermomètres différentes positions successives dans le bain.

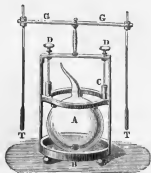


FIG. 83.

Le ballon et son support sont introduits dans une marmite en fonte disposée sur un fourneau; le liquide qui la remplit varie suivant les cas, et peut être de l'eau, de l'huile, une solution saline plus ou moins concentrée, telle que le chlorure de zinc, enfin, un alliage fusible; quel qu'il soit, il en faut une quantité suffisante pour ne laisser passer que la pointe effilée du ballon. On élève graduellement la température du bain jusqu'à dépasser le point d'ébullition du liquide; celui-ci se vaporise peu à peu, et l'on voit la vapeur entraînant l'air avec elle, se dégager par la pointe effilée; si l'on a affaire à un liquide précieux, on dirige cette pointe dans un tube refroidi, de manière à condenser et à recueillir la vapeur à mesure qu'elle s'échappe; il faut, dans tous les cas, que le ballon contienne une certaine quantité de liquide, afin de pouvoir prolonger pendant quelque temps le dégagement de vapeur, pour bien chasser l'air qui s'y trouve. Lorsqu'on ne voit plus rien sortir par la pointe effilée, ce que l'on apprécie aisément, le courant de vapeur étant, par un effet de réfraction, facilement visible sur un fond lumineux, on ferme le ballon en fondant son extrémité effilée à la lampe; on note, au même moment, la température T du bain liquide, la pression atmosphérique H, et la température extérieure t. Si le liquide n'est pas très volatil, il faut pendant la vaporisation et surtout au moment où l'on va fermer, approcher quelques charbons du col effilé, de manière à éviter qu'il ne

s'y condense une petite quantité de matière, qui nuit à la précision de l'expérience.

Au moment où on l'a fermé, le ballon contient une vapeur non saturée, puisqu'elle est à une température plus élevée que le point d'ébullition de son liquide générateur, et que l'on a prolongé l'opération jusqu'à ce qu'il ne reste pas trace de celui-ci; d'ailleurs si l'on a quelque doute, il faut recommencer l'expérience en introduisant une quantité différente de liquide, avec laquelle on doit trouver le même résultat que la première fois. On laisse refroidir le ballon fermé, on le lave et on l'essuie avec soin, puis on le porte dans la balance où l'on détermine son poids  $p$ .

On trace alors un trait à la lime sur l'extrémité effilée, on la plonge dans le mercure ou dans l'eau en tenant le ballon vertical, et l'on brise la pointe, que l'on recueille avec soin. Le liquide pénètre dans le ballon, mais en général il n'en remplit pas totalement la capacité, et il reste toujours une bulle d'air dont il faut tenir compte. Pour cela, on incline le ballon en plaçant la pointe de son col sous une éprouvette graduée dans laquelle on fait pénétrer la bulle d'air; soit  $u$ , le volume qu'elle occupe à la température  $t$ , sous la pression  $H - h$  ( $H$  pression atmosphérique,  $h$  hauteur du mercure, soulevé dans l'éprouvette graduée), le poids de l'air qui reste dans le ballon est :

$$p' = u \frac{H - h}{760} \frac{1}{1 + \alpha t} a.$$

Le ballon, qui maintenant est plein d'eau ou de mercure, est pesé avec la pointe que l'on en a séparée, puis on le vide, on le sèche, et on le pèse de nouveau plein d'air, toujours avec la pointe qui fait partie de sa paroi. La différence des poids ainsi obtenus permet de trouver son volume, car on connaît la densité de l'eau ou du mercure qui le remplit, ainsi que la température et la pression de l'air atmosphérique, et même son état hygrométrique. D'autre part, le poids du ballon plein d'air représente ceux de la matière qui le constitue, et de l'air contenu, moins celui de l'air déplacé; si donc,  $V$  est le volume cherché,  $D$  la densité du liquide (eau ou mercure),  $d$  celle de l'air, la différence des poids trouvés représente  $V(D - d)$ , ce qui donne immédiatement  $V$ .

La connaissance de  $V$  sert à déterminer la tension  $f$  que possédait, dans les conditions de l'expérience, la petite quantité d'air restée dans le ballon quand on l'a fermé à la température  $T$ ; on aura, en effet, en appelant  $K$  le coefficient de dilatation cubique du verre :

$$\frac{V(1 + KT)}{1 + \alpha T} f = u \frac{1}{1 + \alpha t} (H - h),$$

équation qui détermine  $f$ . Le calcul de la densité peut maintenant s'effectuer d'une manière très simple.

En effet, le ballon fermé qui pèse  $p$ , comprend les poids :  $\pi$  du verre,  $x$  de la vapeur qui le remplit,  $p'$  de l'air qui est resté, moins le poids  $q$  de l'air déplacé par le ballon; on a donc :

$$p = \pi + x + p' - q.$$

On a de même,  $P$  étant le poids trouvé au ballon plein d'air atmosphérique, et  $q'$  le poids de l'air qui le remplissait dans les conditions observées de température et de pression :

$$P = \pi + q' - q,$$

en admettant que le poids de l'air déplacé dans les deux pesées peut être regardé comme le même; on déduit de là :

$$p - P = x + p' - q',$$

ou :

$$x = p - P - p' + q',$$

expression qui détermine  $x$ . Comme le poids de la vapeur qui remplit la capacité  $V$  du ballon dans les conditions  $T$  de température,  $H - f$  de pression, est :

$$x = \frac{V(1 + \alpha T)}{1 + \alpha T} \frac{H - f}{760} . a . \delta,$$

on en tire immédiatement la valeur de  $\delta$ , densité cherchée.

Cette méthode présente, on le voit, l'avantage de pouvoir être appliquée entre des limites extrêmement étendues de température, et de ne nécessiter l'emploi d'aucun appareil spécial, autre que le support du ballon. La principale cause d'erreur qu'elle comporte, est, que les conditions de température, de pression et d'humidité de l'air extérieur varient nécessairement d'une pesée à l'autre, et que la condensation de la vapeur d'eau sur le verre n'est pas du tout négligeable, à cause de l'étendue de la surface du ballon et de la petitesse des différences de poids à déterminer; or, cette condensation est très inégale dans les diverses phases de l'expérience, suivant qu'on pèse le ballon rempli d'eau ou de mercure pour le jager, ou qu'il sort d'un bain à température élevée et qu'il n'a pas encore eu le temps de se saturer d'humidité. On écarte presque complètement cette importante cause d'erreur en opérant, comme l'a fait M. Regnault pour la densité des gaz, et tarant le ballon avec un autre dont le volume extérieur est très sensiblement égal au sien propre. Il est manifeste, enfin, que l'on doit s'attacher à rendre aussi faible que possible la quantité d'air resté dans le ballon, d'abord pour atténuer autant que faire se peut le terme de correction et les erreurs qui se rattachent aux mesures le concernant, ensuite, parce que, comme nous le verrons plus loin (p. 408), la présence d'un gaz étranger, en quantité notable, est elle-même une nouvelle cause d'inexactitude.

**Méthode de MM. Sainte-Claire Deville et Troost.** — La méthode de M. Dumas ne peut s'appliquer que dans les limites de température pour lesquelles le verre demeure un vase parfait; au-dessus de 450 degrés environ, il se ramollit et ne peut plus servir aux expériences. MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost ont apporté au procédé de M. Dumas des perfectionnements qui permettent de l'appliquer à des températures très hautes, et qui en font, en réalité, une méthode nouvelle.

Ces savants ont choisi, pour former le récipient, une matière totalement imperméable et très peu fusible, comme le sont certaines porcelaines. On emploie

donc des ballons de porcelaine de Bayeux, de 300 centimètres cubes environ de capacité, et dont le col a 110 millimètres de long sur 4 de diamètre intérieur; on peut fermer à peu près exactement ce dernier, à l'aide d'un très petit cône de porcelaine qui, pendant la durée de l'expérience, doit seulement être posé sur l'orifice, afin de ne pas empêcher la sortie des vapeurs. Cette porcelaine ne présente aucune trace de ramollissement, même aux environs de 1100 degrés.

On utilise pour chauffer le ballon une étuve particulière (fig. 84). C'est une bouteille de fer A, de celles qui servent à transporter le mercure, coupée suivant une section droite à la partie supérieure, et munie d'un rebord sur lequel vient s'appliquer une plaque de tôle de 3 à 4 millimètres d'épaisseur, que l'on main-

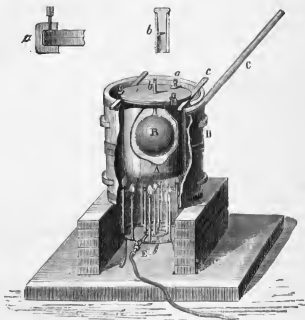


FIG. 84.

tiennent place à l'aide de trois pinces *a* munies de vis de pression; la plaque supérieure est percée, en son centre, d'un trou de 1 à 2 centimètres de diamètre. Un tube de fer C brasé à la partie supérieure de la bouteille, est destiné à condenser les vapeurs de la substance que l'on y fait bouillir, et à faire couler, soit au dehors, soit à l'intérieur, le liquide provenant de cette condensation. Le ballon B ainsi chauffé dans la vapeur d'un liquide bouillant librement sous la pression atmosphérique, prendra par conséquent la température fixe à laquelle cette ébullition s'effectue.

Pour produire ce bain de vapeur, on se sert de mercure qui bout à 350 degrés; de soufre qui bout à 440; de cadmium qui bout à 860, ou de zinc qui permet d'atteindre la température de 1040 degrés. Avec les deux premiers, il suffit de chauffer au moyen d'une forte lampe à gaz E, la bouteille entourée d'une en-



veloppe de maçonnerie D, afin de prévenir le refroidissement par l'air extérieur; pour le cadmium, il faut la placer dans un fourneau garni de charbon; enfin si l'on opère avec le zinc, on doit prendre des précautions particulières, car ce métal détruit peu à peu les parois de fer, en se combinant avec elles; il est donc bon de les enduire d'un lut protecteur formé d'argile et de poil de vache; on peut aussi dans ce cas remplacer la bouteille métallique par un creuset argileux réfractaire, tel que ceux qui servent à la fusion de l'acier.

Pour conduire une opération, on commence par tarer le ballon muni de son bouchon, avec un autre tout semblable et hermétiquement fermé; on y introduit ensuite la substance à vaporiser, puis on le dispose dans l'étuve en le suspendant au couvercle par son col, engagé dans le trou central, et assujéti à l'aide de cales de terre et de lut argileux; le col doit dépasser la surface du couvercle de 1 à 2 centimètres seulement, afin d'éviter que les vapeurs viennent s'y condenser. On assujétit alors le couvercle sur l'étuve, puis on chauffe graduellement, jusqu'à provoquer l'ébullition de la substance contenue dans la bouteille, ébullition que l'on continue pendant au moins vingt minutes avant de fermer le ballon. Cette dernière opération est assez délicate: le col est muni de son bouchon conique *b*, qui n'empêche pas la sortie des vapeurs, mais qui, jouant le rôle d'une sorte de soupape, s'oppose à la rentrée de l'air; on chauffe d'abord la partie saillante avec le chalumeau à gaz pour en chasser les dernières portions de matière qui auraient pu s'y condenser, puis on fond sans hésitation le bouchon de porcelaine de manière à fermer complètement l'orifice. Cela fait, on laisse refroidir l'appareil, puis on le démonte; on enlève le ballon, dont on nettoie la surface avec de l'eau (pour le mercure), du sulfure de carbone (pour le soufre), ou de l'acide chlorhydrique étendu (pour les métaux); enfin, on le sèche, et l'on en détermine le poids *p*.

On plonge ensuite le col dans de l'eau bouillie, on casse son extrémité avec une pince coupante, et, quand l'eau a pénétré dans le ballon qu'elle ne remplit jamais tout à fait, on ferme l'orifice avec le doigt de manière à retirer le ballon, pour le peser avec le liquide qu'il contient; enfin, on le remplit entièrement d'eau à l'aide d'un petit entonnoir effilé, et on le pèse de nouveau: l'augmentation de poids donne le volume, et par conséquent le poids *p'* de l'air qui était resté dans l'appareil.

Reste à connaître le volume du ballon: Pour cela, on le vide et on le sèche avec soin, puis on le pèse plein d'air; ce poids, combiné au précédent, donne le volume que l'on cherche, et comme au moment où l'on a fondu le bouchon, on a eu soin de relever la hauteur du baromètre et la température extérieure, on a tous les éléments nécessaires pour le calcul de la densité. Le coefficient de dilatation cubique de la porcelaine, dont on a besoin dans ce calcul, a été déterminé par MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost; il est égal à 0,0000108 entre 1000 et 1500 degrés.

Pour mesurer une densité au delà de 1040 degrés on opère dans un moufle chauffé par un fourneau disposé de telle sorte que partout la température y soit à peu près la même, et l'on se sert, comme combustible, de l'huile de houille, ou du charbon des cornues à gaz réduit en petits fragments; on évalue la température au moyen d'un ballon de porcelaine servant de thermomètre à air. Ce

dernier et le ballon à densité sont tarés d'abord avec leurs bouchons, puis on les enveloppe d'une lame de platine de manière à empêcher toute adhérence entre leur couverture et la matière terreuse du moufle dans lequel on les dispose symétriquement. L'un contient la substance dont on recherche la densité, l'autre de l'air sec; on les chauffe ensemble, et quand ils ont atteint le degré de chaleur auquel on veut faire la mesure, on les ferme tous deux au même moment avec le chalumeau à gaz, et l'on termine l'opération par des pesées et des mesures de volume, comme il a été dit précédemment.

On peut aussi dans la détermination de la température, employer le nouveau thermomètre imaginé par MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost, et que nous avons décrit précédemment (p. 102).

**Méthode de M. Hoffmann.** — Ce n'est, à proprement parler, qu'une modification de la méthode de Gay-Lussac, et l'appareil ne diffère de celui de ce savant que par le mode de chauffage et par les dimensions de la cloche graduée, qui a environ 1 mètre de long sur 2 centimètres de diamètre. Cette cloche DE (fig. 85), divisée sur toute sa hauteur, porte deux échelles, l'une en millimètres, l'autre en centimètres cubes; elle est entourée d'un cylindre de verre AB fixé à la partie inférieure, à quelques centimètres au-dessus de l'orifice de la cloche, et qui dépasse son extrémité fermée; ce manchon maintenu en place à l'aide du bouchon inférieur B, et d'un anneau de liège, est d'ailleurs soutenu par un support. A l'aide de deux tubes *a*, *b*, qui traversent les bouchons inférieur et supérieur, on peut faire circuler dans AB un courant de vapeur qui, provenant d'un liquide en ébullition, possèdera une température constante et bien connue; on prendra, selon les cas, des vapeurs d'eau, d'aniline, d'un alcool, etc.



FIG. 85.

Pour faire une expérience, on remplit la cloche graduée de mercure pur et sec, et on la renverse sur une cuve à mercure C, puis on y introduit la matière soumise à l'expérience, après l'avoir enfermée dans un petit flacon G de verre mince bouché à l'émeri, et qui s'ouvre par le seul fait de la différence de pression; ce flacon, pesé d'abord vide, puis plein de liquide, donne le poids P de ce dernier. Pour le faire pénétrer dans la cloche, on incline celle-ci très fortement, afin d'éviter qu'il ne se débouche trop tôt et qu'il ne projette contre le haut du tube une colonne de mercure qui, par le choc produit, en déterminerait facilement la rupture; cela fait, on ramène DE à la position verticale, on met le manchon en place, puis on le chauffe à l'aide du courant de vapeur qui,

partant d'un vase distillatoire, entre par la partie inférieure et s'échappe par le haut de l'appareil, pour, de là, se condenser dans un réfrigérant qui ramène le liquide formé, à l'intérieur de l'alambic. Le liquide contenu dans la cloche graduée se vaporise, et quand la colonne de mercure a atteint une position invariable, on note le volume apparent  $V$  occupé par la vapeur, la température  $T$  de celle qui circule dans le manchon, la hauteur  $h$  réduite à zéro de la colonne de mercure soulevée dans l'éprouvette, et la pression barométrique  $H$  réduite à zéro. Le volume  $V$ , qui est compté sur une échelle graduée à zéro, est, en réalité, à  $T^{\circ}$  :

$$V_1 = \frac{V(1 + KT)}{1 + \alpha T} \frac{H - h}{760},$$

$V_1 \times 1,293$  représente le poids d'un volume d'air égal à celui de la vapeur et pris dans les mêmes conditions; la densité cherchée sera donc le rapport

$$\frac{V_1 \times 1,293}{P}.$$

M. Hoffmann a imaginé son appareil, dans le but principal de mesurer la densité des vapeurs faciles à décomposer; la hauteur de la cloche graduée permet, en effet, d'opérer sous des pressions assez faibles pour abaisser d'une manière notable le point d'ébullition de la substance, et, par suite, pour rendre moins à craindre la décomposition des vapeurs qui s'altèrent aisément.

**Méthode de M. Troest.** — Cette méthode a pour but, non seulement de mesurer la densité de vapeur de certaines substances altérables, mais aussi de s'assurer s'il y a ou non décomposition de ces matières, dans les conditions de l'expérience. Supposons, par exemple, qu'il s'agisse d'un composé hydraté susceptible de se dédoubler en matière anhydre et en eau sous l'influence de la chaleur. Si, à la température à laquelle on opère, il n'y a pas de décomposition, la vapeur du composé se comportera comme un gaz complètement sec, possédant une certaine tension  $F$ . S'il y a décomposition, la vapeur se conduira, au contraire, comme un mélange de gaz sec sous la tension  $f$ , et de vapeur d'eau sous la tension  $F - f$ . Le problème revient alors à la détermination de l'état hygrométrique d'un gaz; une application ingénieuse des phénomènes de dissociation permet de le résoudre, et de reconnaître si les vapeurs considérées sont des combinaisons définies, ou des mélanges de composés plus simples. Introduisons, en effet, dans la cloche où se trouve déjà la substance réduite en vapeur, un sel hydraté capable de se décomposer à la température de l'expérience, en eau et en un sel anhydre ou moins hydraté, dont on connaîtra la tension de dissociation à la température considérée. S'il arrive dans une vapeur non décomposée, il va, lui, se détruire en partie, et l'on verra la colonne mercurielle baisser, dans la cloche, d'une quantité précisément égale à la tension de dissociation du sel dans les conditions où l'on s'est placé; si, au contraire, il se trouve dans un mélange de vapeur d'un composé et de vapeur d'eau, il se décomposera jusqu'à ce que la somme des tensions de cette vapeur d'eau et de celle qu'il va émettre en se décomposant, soit égale à sa tension de dissociation dans les conditions de l'ex-

périence; la colonne de mercure baissera donc, dans la cloche, d'une quantité moindre que celle qui représente la tension de dissociation du sel, et la différence entre cette tension connue et la quantité dont le mercure s'abaisse dans le tube gradué, donne précisément la mesure de la tension que présente la vapeur d'eau dans les produits de décomposition du corps étudié.

Il est évident que le sel employé devra être convenablement choisi, et présenter des propriétés toutes spéciales. D'abord il devra, en s'hydratant, dégager moins de chaleur que ne le font, en se combinant, les deux éléments, eau et vapeur anhydre, qui s'unissent pour former la vapeur étudiée. De cette façon, on sera certain de son peu de stabilité, et de sa dissociation à la température de l'expérience. D'autre part, il faudra que la tension de dissociation du sel reste fort éloignée de la tension maximum de la vapeur d'eau à cette température. Nous verrons (p. 408) que cette condition est nécessaire, pour que l'on puisse appliquer la loi du mélange des gaz et des vapeurs.

Si, au lieu d'un corps capable de perdre de l'eau, on se trouvait en présence d'un composé susceptible de se dédoubler en dégageant une autre substance, un alcool par exemple, on introduirait dans la vapeur, non plus un sel hydraté, mais un autre corps convenablement choisi : dans le cas des alcools on pourrait, par exemple, avoir recours aux combinaisons que ces liquides forment avec le chlorure de calcium, etc.

L'appareil de M. Troost est une modification de celui de M. Hoffmann; il est disposé de telle façon que l'on puisse opérer sous de très basses pressions, et cependant avec une notable quantité de matière. Une chambre barométrique A (fig. 86), de 30 centimètres de longueur et de 4 à 5 de diamètre, porte, à l'une de ses extrémités, un tube capillaire *c*, de 25 à 30 centimètres de long; elle est soudée par l'autre bout à un tube de 1 mètre de long sur 2 centimètres de diamètre, divisé, comme dans l'appareil de Hoffmann, d'un côté en parties d'égale capacité, et de l'autre en millimètres. On détermine préalablement le volume intérieur de la chambre A, ainsi que celui du petit tube *c*.

Quand on veut faire une opération, on commence par dessécher les parois du tube AB en y faisant passer, pendant vingt-quatre heures, un courant d'air sec, puis on le dispose verticalement dans une cuve à mercure E; on recourbe à angle droit l'extrémité supérieure du tube capillaire, puis on la met en communication avec une machine pneumatique ou un aspirateur de Sprengel, de manière à faire dans le tube AB le vide le plus parfait possible; après avoir maintenu le vide sec pendant au moins douze heures, on fond au chalumeau l'extrémité du tube capillaire.

Ceci fait, on entoure l'appareil d'un manchon de verre D, d'environ 6 centimètres de diamètre, et dont l'extrémité inférieure est fermée par un bouchon de liège fixé au tube barométrique AB. Un bouchon est aussi adapté à l'extrémité supérieure, mais il est traversé par un large tube I, communiquant avec un récipient refroidi. Pour porter l'appareil à une température *t* constante, on distille dans une petite chaudière de cuivre F un liquide bouillant à cette température sous la pression atmosphérique; la vapeur se rend par le tube *h* dans le manchon qu'elle chauffe sur toute sa hauteur, va se condenser dans le serpentín K, tombe dans le vase L, et de là se rend à la chaudière; la vapeur qui s'est con-

densée dans le manchon s'y rend en même temps de son côté par le tube *Pn*. On obtient ainsi un courant continu de vapeur qui permet de maintenir aussi longtemps qu'on le voudra la température constante *t* dans le manchon; un thermomètre suspendu à la hauteur de la chambre *A* donne cette température. Il est commode d'envelopper le manchon avec un feutre d'un centimètre d'épaisseur que l'on écarte quelques instants lorsqu'on veut observer le niveau du mercure

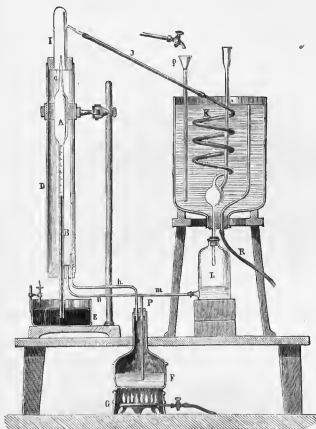


FIG. 86.

L'appareil ainsi disposé sert : 1° à déterminer la tension de dissociation du sel auxiliaire que l'on emploie; 2° à prendre la densité de la vapeur que l'on étudie; 3° à faire agir sur cette vapeur le sel utilisé comme auxiliaire. On peut d'ailleurs opérer de plusieurs façons.

1° Introduisons dans l'espace vide, un poids connu de la matière étudiée et tel qu'en prenant l'état gazeux, la vapeur acquiesse dans l'espace *A* une pression bien inférieure à sa tension maximum à la température de l'expérience, puis ajoutons le sel auxiliaire, et observons ce que devient le sommet de la

colonne mercurielle dans le tube divisé. S'il baisse d'une quantité précisément égale à la tension de dissociation du sel auxiliaire, nous en pouvons conclure que la vapeur du composé vaporisé n'a éprouvé aucune décomposition; si le mercure descend d'une quantité inférieure à celle qui représente la tension de dissociation du sel auxiliaire dans les conditions de l'expérience, nous en devons déduire que le composé s'est partiellement détruit; il a émis la même vapeur que le sel auxiliaire est susceptible de dégager, et sous une pression égale à la différence qui existe entre la tension de dissociation de ce sel, et la quantité dont s'est abaissée la colonne de mercure.

2° On fait vaporiser la substance étudiée, dans l'espace A contenant déjà une certaine dose de vapeur émise par le sel auxiliaire dissocié; pour cela, on a préalablement introduit en A une certaine quantité de ce sel et on l'y a laissé assez longtemps pour qu'il y ait acquis sa tension de dissociation; suivant que cette tension s'ajoute tout entière, ou seulement en partie, à celle de la vapeur de la substance introduite, on en conclut que celle-ci est demeurée intacte ou qu'elle a été partiellement décomposée.

3° Enfin, on détermine d'abord la vaporisation dans la chambre A, d'un poids  $p$  connu de la substance que l'on examine; on note le volume et la pression, puis on introduit dans la chambre une matière M, capable d'absorber l'une des vapeurs qui se produiraient par la décomposition partielle ou totale de la substance vaporisée. La matière dont l'emploi est le plus avantageux, est le sel auxiliaire, privé de celui de ses éléments qu'il laisse dégager sous l'action de la chaleur, et l'on doit avoir soin, bien entendu, de prendre  $p$  tel, que le composé absorbable qui peut provenir de sa décomposition présente une tension supérieure à la tension de dissociation du sel auxiliaire. Après l'introduction de M, on observe la colonne de mercure; si la tension ne varie pas, c'est que la matière M ne rencontre aucune vapeur avec laquelle elle puisse reconstituer le sel auxiliaire, et que par conséquent le composé vaporisé n'a subi aucune décomposition.

M. Troost a appliqué ces trois méthodes à l'étude de la densité de vapeur de l'hydrate de chloral, et il en a conclu que, si à 100 degrés cette substance éprouve une dissociation sensible, elle est au moins en majeure partie à l'état de composé défini gazeux. M. Dumas, par un autre procédé de recherche, et M. Berthelot à l'aide de déterminations calorimétriques, sont arrivés à la même conclusion.

**Méthode de M. Meyer.** — Elle permet d'opérer sur une très petite quantité de matière, et s'applique dans des limites étendues de température. L'appareil se compose d'un tube de verre à deux branches de deux diamètres différents: l'une, plus grosse CC' (fig 87), a 35 centimètres cubes environ de capacité et se termine à la partie supérieure par une pointe capillaire; l'autre HH', qui n'a que 5 à 6 millimètres de diamètre est un peu plus longue que la première.

La substance dont on veut mesurer la densité est pesée dans un petit vase  $a$ , dont on fait varier la capacité suivant la densité de la vapeur, le volume qu'occupera celle-ci dans l'appareil CC'HH' ne devant pas être trop grand. Si la matière à vaporiser est liquide, le vase  $b$  qui la contient est fermé par un bouchon de verre rodé sur son col.

On introduit le vase *a* ou *b* par la branche *HH'* de l'appareil, puis on pèse celui-ci; on le remplit ensuite de mercure, ce qui se fait en versant le métal par *HH'*; l'air s'échappe par l'ouverture capillaire, et quand le métal sort par cette pointe on la ferme au chalumeau; en pesant le système plein de mercure on détermine le poids *P* de ce liquide qui le remplit.

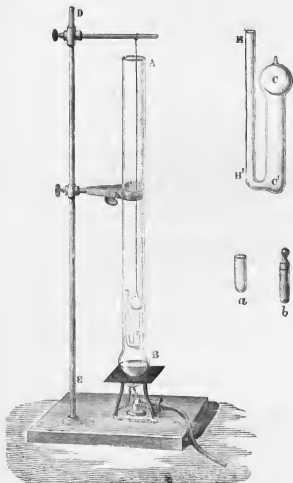


FIG. 87.

On chauffe alors le tube *CC'HH'* à une température plus élevée que le point d'ébullition de la matière enfermée dans le vase *a* ou *b*. Pour cela on suspend verticalement, à l'aide d'un fil métallique supporté par une potence *DE*, le tube *C* dans un matras *AB* de 80 à 90 centimètres cubes de capacité, muni d'un col long de 75 centimètres et large de 4,5 environ; ce matras contient 50 à 60 centimètres cubes d'un corps qui, en bouillant, enveloppera le tube *C* d'un bain de vapeur à température constante. On prendra, suivant les cas, comme générateur de va-

peur, l'alcool (78°), l'eau (100°), l'aniline (182°), l'éther éthylbenzoïque (213°), l'éther amylbenzoïque (253°), la diphenylamine (290°), etc. Le tube CC'HH' étant suspendu à quelques centimètres au-dessus du niveau du liquide, on porte celui-ci à l'ébullition; le corps renfermé dans le vase *a* ou *b* se vaporise, chasse devant lui une certaine quantité de mercure, qui sort par la branche HH', et quand l'éconlement du métal a cessé, on laisse refroidir l'appareil; on retire alors le tube que l'on pèse de nouveau, en notant la pression atmosphérique *H* réduite à zéro, et la température ambiante *t*; d'autre part, on connaît la température *T* de la vapeur; les pesées du tube C donnent le poids *P'* du mercure qui reste dans l'appareil, et l'on détermine par une pesée spéciale celui *P* du mercure qui remplit le petit vase *a* ou *b*.

Il faut connaître encore la différence de niveau que présentait le mercure dans les deux branches, pendant que l'appareil était plein de vapeur, car cette différence *h*, qui exerce sa pression sur la vapeur, doit être ajoutée à la pression atmosphérique. Pour la déterminer on ouvre la pointe capillaire, et l'on incline le système jusqu'à ce que le mercure vienne affleurer à l'orifice de la branche HH', comme cela avait lieu au moment où il a cessé de s'écouler par cette branche; on marque alors le niveau qu'occupe le métal dans CC', et l'on relève la distance de ce niveau à l'extrémité ouverte de HH'. Si *p* est le poids de la substance vaporisée, on a pour déterminer la densité *x*, la relation :

$$x = \frac{p(1 + \alpha T/D_0 \times 760)}{a(11 + h)(P + P_1)\{1 + k(T - t)\} - P\{1 + \delta(T - t)\}(1 + \delta t)},$$

*D*<sub>0</sub> étant la densité du mercure à zéro, *K* le coefficient de dilatation du verre,  $\delta$  celui du mercure entre *T* et *t*, *a* le poids du centimètre cube d'air.

Lorsque *T* dépasse 110 degrés, température à laquelle la tension maximum de la vapeur mercurielle est d'environ 1 millimètre, on doit tenir compte de cette tension *h*<sub>1</sub> à *T*°; il faut alors, dans l'expression qui précède, remplacer au dénominateur le facteur 11 + *h*, par 11 + *h* + *h*<sub>1</sub>.

Pour opérer au-dessus de 240 degrés, le mercure a une tension de vapeur trop considérable (elle dépasse 58 millimètres); on le remplace dans l'appareil par l'alliage de Wood qui fond à 70 degrés, et qui renferme : bismuth, 15; cadmium, 3; étain, 4; plomb, 8. La densité de cet alliage qui, à 100 degrés, est 9,608, devient à 440° égale à 9,158, et à cette température 1 gramme d'alliage occupe un volume de 0<sup>c</sup>,1092. On chauffe alors l'appareil dans un bain de vapeur de soufre avec l'étuve de M. H. Sainte-Claire Deville, et le calcul se fait comme précédemment, avec cette différence que le tube récipient étant rempli avec de l'alliage fondu à 98 degrés, la quantité *T* — *t* est égale à 440 — 98 = 342.

**Méthode de MM. Crafts et Meier.** — Le procédé que ces savants ont employé pour la mesure de la densité de la vapeur d'iode, et que nous avons décrit (p. 371), est applicable à tous les corps volatils à température élevée.



## § 45. — VARIATIONS QU'ÉPROUVENT LES DENSITÉS DE VAPEUR

**Densités limites.** — Lorsqu'on mesure la densité d'une vapeur à des températures différentes, l'on ne peut trouver pour sa valeur un nombre constant, que si le coefficient de dilatation de la vapeur sous des pressions voisines d'une atmosphère, est égal à celui de l'air; s'il n'en est pas ainsi, la détermination de la densité à diverses températures est une mesure indirecte de ce coefficient. Or, l'expérience a prouvé que les gaz même les plus difficiles à liquéfier, ne suivent pas exactement les mêmes lois de dilatation et d'élasticité que l'air, par suite, on ne trouve pas pour leur densité à des températures différentes un nombre invariable. Pour les vapeurs, les divergences sont parfois très grandes; elles vont en s'amoindrissant peu à peu, jusqu'à ce qu'on arrive à des températures très supérieures à celles auxquelles les vapeurs considérées reprendraient l'état liquide sous la pression de l'expérience; de là, pour ces corps, la nécessité de distinguer les *densités réelles* et les *densités limites*. Les premières varient avec la température et la pression, ce sont des fonctions de  $t$  et de  $p$  dont les coefficients numériques sont fournis par les expériences; en d'autres termes, la densité représente l'une des coordonnées des points d'une surface dont les autres coordonnées seraient la température et la pression. Les densités limites, au contraire, sont celles que l'on trouverait, si l'on opérait à des températures assez élevées, et sous des pressions assez faibles, pour que, dans les limites de variations de  $t$  et de  $p$ , les vapeurs suivent rigoureusement les mêmes lois de dilatation et d'élasticité que l'air. Ces densités limites qui existent pour tous les gaz et pour toutes les vapeurs, lorsqu'on les a suffisamment dilatés ou échauffés, sont les seules qui puissent être employées lorsqu'on veut comparer le volume d'un gaz composé, ou d'une vapeur composée, à ceux des éléments plus simples qui les forment.

La détermination rigoureuse d'une densité de vapeur ne peut donc pas être le résultat d'une seule expérience, effectuée dans des conditions données de température et de pression. On ne doit regarder le nombre trouvé comme définitif, qu'autant que deux expériences, effectuées dans des conditions suffisamment différentes, ont donné le même résultat. En d'autres termes, on ne peut compter sur la mesure d'une densité de vapeur, qu'autant qu'elle a été effectuée à une température plus haute que celle à laquelle la dilatation de cette vapeur commence à suivre la même loi que les gaz, c'est-à-dire lorsque son coefficient de dilatation est 0,00367; c'est alors seulement que les nombres obtenus sont comparables entre eux, et peuvent servir à la vérification de la loi de Gay-Lussac. Pour certains corps les déterminations doivent être faites à des températures très éloignées de leurs points d'ébullition si l'on veut obtenir des nombres qui ne varient plus.

M. Cahours a le premier appelé l'attention sur ce fait important de la variation des densités de vapeur; les nombres suivants donneront une idée de l'étendue de ces variations, et des limites entre lesquelles elles se produisent :

	Température.	Densité.
	Degrés.	—
Sélénium. ....	{ 860	7,67
	{ 1040	6,37
	{ 1420	5,70
Soufre (bout à 440°).....	{ 524	6,617
	{ 600	5,0
	{ 700	2,8
	{ 810	2,23
	{ 1040	2,20
Alcool méthylique (bout à 66°). ....	{ 70	1,30
	{ 85	1,25
	{ 100	1,11
	{ 160	1,11
	{ 175	1,11
Benzine (bout à 86°).....	{ 92	2,77
	{ 100	2,73
	{ 120	2,73
	{ 150	2,73
	{ 250	2,73
Essence d'anis (bout à 222°).	{ 245	5,98
	{ 260	5,73
	{ 270	5,64
	{ 325	5,22
	{ 338	5,19
Acide acétique cristallisé (bout à 120°).....	{ 125	3,198
	{ 130	3,12
	{ 140	2,898
	{ 150	2,75
	{ 160	2,48
	{ 190	2,378
	{ 220	2,17
	{ 240	2,09
	{ 250	2,08
	{ 300	2,08
	{ 338	2,08

A de basses températures la vapeur d'acide acétique conserve toujours, malgré une énorme raréfaction, une densité très éloignée de celle qui correspond aux températures élevées. Ainsi :

Température.	Pression.	Densité.
Degrés.	Millim.	—
11,5	2,5	3,88
21,0	»	3,72
30,0	»	3,60
36,0	»	3,62
20,0	4,0	3,74
»	5,6	3,77
»	8,5	3,88
»	10,0	3,96
30,0	6,0	3,60
»	10,7	3,73

L'acide formique donne des résultats du même ordre. Sous la pression atmosphérique on trouve :

	Température.	Densité.
	Degrés.	—
Acide formique cristallisé (bout à 99°,5) .....	10,5	3,23
	20,0	2,94
	34,5	2,77
	100,0	2,44
	110,0	2,22
	118,0	2,13
	150,0	1,86
	184,0	1,68
	200,0	1,62
	216,0	1,61
	240,0	1,50
	275,0	1,58

Pour des pressions inférieures à 30 centimètres de mercure, on a :

Température.	Pression.	Densité.
Degrés.	Millim.	—
15,0	2,6	2,87
»	1,6	2,93
»	15,8	3,06
30,0	3,1	2,61
»	8,8	2,70
»	18,3	2,76
»	27,8	2,81

#### § 46. — RELATIONS ENTRE LES DENSITÉS ET LES ÉQUIVALENTS

**Loi de Gay-Lussac.** — La comparaison des densités de vapeur des corps avec leurs équivalents a conduit Gay-Lussac à formuler cette loi : *les densités des corps gazeux sont proportionnelles à leur poids atomique*. Si donc nous appelons P le poids atomique ou poids de deux volumes de vapeurs, et D la densité, on aura la relation :

$$\frac{D}{P} = \text{constante.}$$

Pour l'hydrogène en particulier cette relation subsiste ; il en résulte qu'en prenant pour unité, comme on le fait d'ordinaire, le poids de deux volumes d'hydrogène, la constante est précisément la densité de ce gaz, et l'on a :

$$\frac{D}{P} = 0,0692,$$

ou

$$D = P \times 0,0692.$$

**Calcul des densités.** — Une première conséquence à tirer de cette loi, est qu'il est inutile de se charger la mémoire des densités des corps gazeux, puisqu'on a un moyen si facile de les calculer. La connaissance de la formule d'un

corps donne sa composition en poids et en volume, et, connaissant le volume de l'équivalent, on en déduira facilement, à l'aide de la relation qui précède, la densité de vapeur de la matière considérée. Soit, en effet,  $E$  son équivalent en poids, on aura  $P = 2E$ , ou bien  $P = E$ , ou  $P = \frac{E}{2}$ , ou  $P = \frac{E}{4}$ , selon que l'équivalent représentera 1, 2, 4, ou 8 volumes de vapeurs. La densité ainsi calculée, sera nécessairement une *densité théorique*, c'est-à-dire celle du corps considéré pris dans des conditions telles qu'il suive les mêmes lois de dilatation et d'élasticité que l'air; l'expérience prouve que, dans la plupart des cas, les densités théoriques diffèrent à peine de la densité limite déterminée par l'expérience; en voici quelques exemples pris parmi les densités les plus différentes

	Densité		Différence.	Température de la mesure
	calculée.	mesurée.		Degrés
Soufre .....	2,216	2,20	— 0,016	1010
Sélénium.....	5,6	5,70	+ 0,10	1420
Tellure.....	8,93	9,00	+ 0,07	1420
Phosphore.....	4,325	4,358	+ 0,033	500
Arsenic.....	10,365	10,71	+ 0,345	—
Brome.....	5,393	5,54	+ 0,147	—
Mercure.....	6,978	7,03	+ 0,052	—
Acide sélénieux.....	3,85	4,03	+ 0,18	—
Chlorure d'étain.....	8,934	9,190	+ 0,265	—
— de titane.....	6,555	6,836	+ 0,281	—
— d'antimoine.....	7,32	7,80	+ 0,48	—
— de bore.....	4,035	3,912	— 0,093	—
— de silicium.....	3,598	3,600	+ 0,002	—
Fluorure de bore.....	2,308	2,312	+ 0,004	—
Acide sulfurique.....	2,762	2,900	+ 0,138	—
Acide arsénieux.....	13,30	13,85	+ 0,55	—
Iodure d'arsenic.....	15,64	16,10	+ 0,46	—
Bichlorure de mercure.....	8,20	8,25	+ 0,05	440
Protochlorure de mercure.....	9,42	9,80	+ 0,38	—
Bibromure de mercure.....	9,67	10,11	+ 0,44	—
Protobromure de mercure.....	12,37	12,16	— 0,21	—
Iodure de mercure.....	15,68	16,20	+ 0,52	—
Vapeur d'eau.....	0,622	0,623	+ 0,001	350
Chlorure d'aluminium.....	9,27	9,33	+ 0,06	440
Bromure —.....	18,51	18,62	+ 0,11	440
Cadmium.....	3,87	3,94	+ 0,07	1040
Chlorure de zinc.....	8,00	8,10	+ 0,10	440
Perchlorure de fer.....	11,27	11,42	+ 0,15	440

*Corps qui ont le même équivalent.* — Une seconde conséquence de la loi est que les substances qui ont même équivalent ont des densités égales entre elles, ou dans des rapports très simples; elles sont égales si les équivalents en volume sont les mêmes, et s'ils diffèrent, elles sont dans les mêmes rapports que ces équivalents en volume. Ainsi, par exemple :

	Équivalent en poids.	Équivalent en volume.	Densité.
{ Protoxyde d'azote.....	22	2	1,527
{ Acide carbonique.....	22	2	1,529
{ Azote.....	14	2	0,971
{ Oxyde de carbone.....	14	2	0,967
{ Alcool caproïque $C^{12}H^{14}O^2$ .....	102	4	3,332
{ Propionate d'éthyle $C^{10}H^{16}O^4$ ....	102	4	3,332
{ Acide acétique anhydre $C^4H^6O^3$ ..	102	4	3,332
{ Acide formique $C^2H^2O^4$ .....	46	4	1,592
{ Alcool $C^4H^6O^2$ .....	46	4	1,59
{ Phénol $C^6H^6O^2$ .....	94	4	3,255
{ Bisulfure de méthyle $C^4H^6S^2$ ....	94	4	3,251
{ Acide sulfhydrique.....	17	2	1,1912
{ Gaz ammoniac.....	17	4	0,596
{ Acide sulfureux.....	32	2	2,334
{ Soufre.....	16	1	2,21
{ Oxygène.....	8	1	1,105

*Cas des vapeurs trop rapprochées de leur point de condensation.* — Si dans le calcul on ne se sert pas des densités limites, la loi de Gay-Lussac peut, dans certaines circonstances, paraître entachée d'inexactitude.

Comme nous l'avons dit, à des températures peu supérieures à leur point d'ébullition les densités des corps gazeux, c'est-à-dire au fond, leurs coefficients de dilatation et de compressibilité, sont des fonctions de la température; dans ces conditions, par conséquent, la comparaison des densités aux équivalents ne peut pas fournir des renseignements irréprochables, et cela tient à ce qu'on opère sur des corps qui ne possèdent pas les propriétés de véritables gaz. Si, par exemple, après avoir mesuré à  $t^0$ , sous une certaine pression  $p$ , des volumes égaux d'oxygène et d'oxyde de carbone, on détermine la combinaison des deux corps, puis qu'on mesure le produit de la combustion dans les mêmes circonstances  $t$  et  $p$ , on trouve un peu moins de 2 volumes d'acide carbonique; mais si l'on compare les volumes des composants à celui du composé, à des températures de plus en plus hautes, on verra la différence aller en diminuant peu à peu, jusqu'à ce que l'on ait atteint une température à laquelle l'acide carbonique se comporte comme un gaz parfait, c'est-à-dire jusqu'à ce qu'il possède un coefficient de dilatation invariable.

Ainsi, le coefficient de dilatation des vapeurs étant, jusqu'à une certaine limite, nettement fonction de la température, il faut, quand on veut appliquer la loi de Gay-Lussac, ne se servir que de densités obtenues à des températures suffisamment élevées, pour que l'on puisse, à ces températures, considérer comme identiques entre eux les coefficients de dilatation de tous les gaz et de toutes les vapeurs.

Il n'est pas très difficile de se rendre compte de ce qui se passe avec les vapeurs pour lesquelles la loi de Gay-Lussac n'est pas applicable. Le soufre, par exemple, présente à basse température une densité égale à 6,6, de sorte que

$S = 16$  représente  $\frac{1}{3}$  de volume; l'acide acétique dans les mêmes conditions représente 3 volumes; mais si l'on opère à température suffisamment élevée, la densité du soufre devient 2,21, de sorte que  $S = 16$  correspond à 1 volume, celle de l'acide acétique devient 2,08, de sorte que  $C^4H^4O^4$  correspond à 4 volumes. Quel est donc l'état de la vapeur de soufre entre 500 et 800 degrés, ou de la vapeur d'acide acétique entre 125 et 250 degrés? Les expériences de M. Cahours et de M. Troost permettent de répondre à la question.

Acide acétique. — La densité de la vapeur d'acide acétique diminue à mesure que la température à laquelle on la prend augmente, mais elle reprend sa valeur théorique qui correspond à 4 volumes, même aux températures voisines de 120 degrés, si l'on opère sous de faibles pressions. On en conclut que l'excès de densité trouvé par M. Cahours pour l'acide acétique, au voisinage de son point d'ébullition, doit être expliqué par un changement rapide du coefficient de dilatation de la vapeur au voisinage du changement d'état; il en est tout à fait de même pour l'acide hypoazotique; ainsi l'on trouve pour ces deux corps :

	Température.	Pression.	Densité trouvée.	Densité calculée.
	Degrés.	Millim.	—	—
Acide acétique.....	{ 130	59,7	2,12	2,09
	{ »	30,6	2,10	»
Acide hypoazotique.....	{ 27	35,0	1,60	1,59
	{ »	16,0	1,59	»

Ces composés se comportent donc tout à fait comme l'acide sulfureux, le cyanogène, etc., c'est-à-dire comme des vapeurs encore trop rapprochées de leur point de condensation pour jouir des mêmes propriétés que les gaz.

Soufre. — Il n'en est plus de même pour le soufre; l'excès analogue de densité observé sur sa vapeur, paraît devoir être expliqué par une condensation polymérique de ses particules. En effet, M. Soret a démontré que la densité de l'ozone, qui est égale à une fois et demie celle de l'oxygène, reste, dans certaines limites de température, indépendante de la température et de la pression du mélange d'oxygène et d'ozone sur lequel on opère; si donc la densité 6,6 du soufre, triple de la densité théorique qui correspond à  $S = 16$  grammes = 1 volume, se maintient sous très basse pression et à 440 degrés, il sera incontestable qu'à cette température le soufre est comparable à l'ozone, et non pas à l'acide sulfureux ou à l'acide carbonique. Or, M. Troost a trouvé :

	Température.	Pression.	Densité trouvée.
	Degrés.	Millim.	—
Soufre.....	{ 440	10½	6,7
	{ »	60	6,3

La vapeur de soufre se comporte donc comme l'ozone dont la densité est indé-

pendante de la pression, mais qui se transforme peu à peu en oxygène à mesure que la température s'élève davantage.

Les inexactitudes apparentes présentées par la loi de Gay-Lussac pourront donc tenir à deux causes : ou bien on opère à température trop basse, la vapeur que l'on étudie est trop près de son point de condensation, son coefficient de dilatation, plus grand que celui des gaz, diminue peu à peu à mesure que la température s'élève, et quand il est devenu constant la loi est vérifiée par la densité correspondante ; ou bien on opère sur une vapeur condensée, dont la densité ne dépend pas de la pression, mais qui se décompose peu à peu à mesure que la température s'élève, en donnant une autre vapeur dont la densité vérifie la loi.

#### § 47. — INTERVENTION DES PHÉNOMÈNES DE DISSOCIATION DANS LA MESURE DES DENSITÉS DE VAPEUR.

**Dissociation des vapeurs.** — Il est encore un autre élément très important qui peut apporter aux vérifications de la loi de Gay-Lussac une cause d'erreur très grave, c'est la décomposition partielle, la dissociation possible, dans les conditions de l'expérience, des vapeurs sur lesquelles on opère ; elle aurait pour résultat immédiat de faire varier la densité avec la température à laquelle on l'a mesurée, puisqu'on serait en présence, non d'un système homogène, mais d'un produit plus ou moins décomposé ; aussi importe-t-il de bien examiner la question à cause des conséquences considérables qui peuvent résulter de ces variations dans les densités. Le poids atomique d'un grand nombre de composés chimiques et de plusieurs corps simples se détermine, en effet, par la considération de leurs densités de vapeurs, et cette considération, fondée sur l'identité des propriétés des gaz et des vapeurs, n'est légitime que lorsque cette identité est réelle, c'est-à-dire quand la densité, ou la dilatation en particulier, sont devenues invariables.

Lorsqu'on rapporte l'équivalent d'une substance à celui de l'hydrogène pris comme unité ou à celui de l'oxygène égal à 8, et sa densité de vapeur à celle de l'air, on trouve que le quotient de l'équivalent par la densité de vapeur est :

7,22 si l'équivalent représente 1 volume de vapeur.				
14,44	—	—	2	—
28,88	—	—	4	—
57,76	—	—	8	—

en supposant les données du calcul parfaitement rigoureuses. Si donc, quand on aura déterminé très approximativement la densité d'une vapeur, on divise par ce nombre l'équivalent connu de la substance, on obtiendra un quotient se rapprochant beaucoup de l'un des rapports qui précèdent, et cela indiquera immédiatement le mode de condensation de la vapeur. Inversement, connaissant la densité de la vapeur et son mode de condensation, on en pourra conclure la valeur de l'équivalent qui correspond à ce mode de condensation. Enfin, les équivalents en poids et en volume étant fixés, en divisant le premier par celui de

nos quatre nombres qui correspond au second, on obtiendra la densité théorique de la vapeur de la substance étudiée.

Or, les chimistes qui regardent comme une proposition fondamentale de la chimie l'hypothèse qu'Avogadro et Ampère ont presque simultanément formulée, à savoir, que des volumes égaux de gaz, ou de vapeurs non décomposées, renferment un même nombre de molécules, sont conduits à conclure que les substances volatiles ne peuvent représenter que 2 ou 4 volumes de vapeur, 2 quand elles sont simples, 4 quand ce sont des composés définis. Pour celles qui n'en représentent qu'un, ils doublent les équivalents, admettant que les densités de vapeur sont susceptibles de se modifier par l'action de températures élevées; pour les corps qui représentent 8 volumes, on suppose qu'ils sont dissociés au moment où l'on en détermine la densité de vapeur.

Pour les chimistes qui conservent, au contraire, à l'énoncé d'Avogadro son caractère purement hypothétique, et qui préfèrent les données de la méthode expérimentale aux conceptions les plus ingénieuses de l'esprit, il n'y a pas de raison de refuser à un corps la propriété de représenter 1 ou 8 volumes de vapeur; mais au point de vue purement expérimental, il est très intéressant de savoir si les composés gazeux peuvent, oui ou non, représenter à l'état de vapeur soit 1, soit 8 volumes, si en particulier, un corps composé n'existe plus, quand sa densité de vapeur correspond à ce dernier nombre.

*Corps simples.* — Parmi les corps réputés simples, les équivalents du phosphore et de l'arsenic, 31 et 75, représentent 1 volume de vapeur comme l'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure. Si l'on veut doubler les équivalents de ces derniers, ils représentent alors 2 volumes, comme l'exigent aujourd'hui les partisans de la molécule; mais il faut faire une exception pour le phosphore et pour l'arsenic. En effet, dans toutes les combinaisons  $\text{Ph} = 31$ ,  $\text{As} = 75$ , remplacent l'azote  $\text{Az} = 14$ ; mais tandis que  $\text{Ph}$ ,  $\text{As}$  représentent 1 volume,  $\text{Az}$  en représente 2. Or, on ne peut pas admettre que les densités de vapeur des deux premiers soient susceptibles de se modifier par l'action d'une élévation de température; en effet, tandis que le soufre, le sélénium, etc., présentent au voisinage de leur point d'ébullition un coefficient de dilatation variable, les vapeurs de phosphore et d'arsenic possèdent une dilatation constante, et se conduisent comme des gaz parfaits, dans une étendue de 1000 degrés environ de l'échelle thermométrique. Leur coefficient de dilatation, invariable avec la température, est bien égal à 0,00367 de leur volume pour chaque degré centigrade, tout comme celui de l'azote; il faut donc en conclure que les quantités d'arsenic et de phosphore d'une part, d'azote de l'autre, qui sont capables de se remplacer dans les combinaisons, c'est-à-dire leurs équivalents en poids, représentent des volumes de vapeur qui sont entre eux comme 1 et 2.

*Corps composés.* — Bromhydrate d'amylène. — Voyons maintenant ce qui se passe avec les corps composés. Considérons, par exemple, le bromhydrate d'amylène si bien étudié par M. Wurtz; ce composé qui bout à 113 degrés donne, quand on mesure sa densité de vapeur à diverses températures, les résultats qui suivent:



Température.	Densité.
Degrés.	—
153,0	5,37
160,5	5,32
171,2	5,16
183,0	5,15
185,5	5,12
205,2	4,39
225,0	1,18
262,5	3,09
314,0	2,98
360,0	2,61

La vapeur de ce corps offre donc ceci de particulier, que sa densité entre 153 et 185 degrés présente sensiblement la valeur (5,24), qui correspond à la condensation normale en 4 volumes ; elle reste à peu près fixe entre ces limites de température, ce qui permet de lui assigner une condensation en 4 volumes, puis elle varie de nouveau quand on chauffe davantage, pour ne redevenir fixe qu'à une température bien supérieure à celle des premières déterminations ; la densité (2,62) correspond alors à une condensation en 8 volumes. Dans ce cas, on peut admettre qu'à partir de 183 degrés, la vapeur se sépare peu à peu en ses éléments, acide bromhydrique et amylène ; qu'elle présente entre 183 et 360 degrés toutes les phases de dissociation, et que la deuxième densité fixe correspond à une décomposition complète en 4 volumes d'acide chlorhydrique et 4 d'amylène ; toutefois encore il serait bon de vérifier que les éléments séparés à haute température se recombinent par le refroidissement, et cela, comme l'a indiqué M. H. Sainte-Claire Deville, en portant à 250 ou 300 degrés, pendant le temps que dure ordinairement la mesure d'une densité de vapeur, un mélange à volumes égaux d'acide bromhydrique et d'amylène.

Mais cette dissociation de la vapeur que l'on peut très bien admettre dans le cas du bromhydrate d'amylène, et de quelques chlorhydrates et bromhydrates d'hydrocarbures, n'est pas acceptable dans d'autres cas.

Calomel. — La vapeur de calomel  $\text{Hg}^2\text{Cl}$  présente, à 440 degrés, une densité égale à 118 fois celle de l'hydrogène ; la théorie atomique lui attribuant une valeur double, M. Odling a supposé qu'à 440 degrés le calomel n'existe plus, et qu'il reste seulement un mélange à volumes égaux de vapeurs de mercure et de protochlorure  $\text{HgCl}$ , mélange possédant la densité trouvée.

M. Erlenmayer a en effet trouvé du mercure, mais en prenant la densité dans un vase de verre. Or, M. Debray a montré que, dans ces circonstances, le verre est attaqué, en chauffant un mélange de calomel et de verre pulvérisé il se produit un abondant dépôt de mercure ; le verre doit donc être rejeté et il n'est pas étonnant qu'on trouve du mercure en l'employant.

M. Odling avait cru reconnaître qu'une lame d'or placée dans le ballon à densité, blanchit en s'amalgamant, et se recouvre de  $\text{HgCl}$ . Mais M. Debray a constaté qu'une telle lame placée à cette même température de 440 degrés, dans la vapeur de mercure sous la pression atmosphérique, ne blanchit pas ; donc elle ne peut le faire dans le ballon à densité où la tension de vapeur de mercure serait

tout au plus d'une demi-atmosphère; la tension de dissociation de l'amalgame d'or à 440 degrés est trop grande pour mettre le mercure, s'il y en a de séparé, en évidence au moyen de cet amalgame. Du reste, M. Debray, en chauffant du calomel dans un tube de platine, et plongeant dans la vapeur un mince tube en U, en argent doré, continuellement traversé par un courant d'eau froide, a condensé à la surface de ce tube du calomel avec des traces de mercure; la conclusion à tirer de ses expériences est donc, qu'à 440 degrés, le calomel présente une dissociation qui demeure excessivement limitée, même quand cette température est maintenue pendant le temps nécessaire à la détermination d'une densité de vapeur, mais cela n'a aucun rapport avec le dédoublement complet imaginé par M. Odling, et la très faible quantité de calomel dissociée à cette température ne peut pas entacher d'une erreur sensible la densité mesurée; la vapeur de calomel n'est donc pas décomposée à 440 degrés en 4 volumes de mercure et 4 de  $\text{HgCl}$ .

**Sulphydrate d'ammoniaque.** — Il en est de même pour le sulphydrate d'ammoniaque que MM. Engel et Moitessier regardent comme séparé, à 50 degrés, en acide sulhydrique et ammoniaque. Ces savants tirent cette conclusion de ce fait, que du charbon introduit dans le sulphydrate gazeux à 50 degrés absorbe l'ammoniaque de préférence, en laissant la majeure partie de l'acide sulhydrique; ou bien de celui-ci, que si dans un mélange à volumes égaux, et fait à 50 degrés, d'acide sulhydrique et d'ammoniaque, on introduit une petite quantité d'eau, celle-ci laisse un résidu d'hydrogène sulfuré presque pur, comme si la dissolution s'était faite conformément aux règles ordinaires de la solubilité. Mais M. Isambert a fait observer que, le charbon absorbant le gaz ammoniac et le retenant avec une certaine énergie, il suffirait que dans les conditions où se sont placés MM. Engel et Moitessier, le sulphydrate ait une faible tension de dissociation, pour que la décomposition devienne bientôt complète en présence du charbon qui, absorbant le gaz ammoniac à mesure qu'il se produit, l'empêche d'atteindre la tension qui maintient l'équilibre à cette température. Leur expérience démontre seulement que le charbon absorbe mieux le gaz ammoniac que la vapeur de sulphydrate. — L'expérience avec l'eau donne lieu à des observations du même ordre, ce liquide se comportant comme le charbon vis-à-vis du gaz ammoniac. MM. Engel et Moitessier ont constaté, en outre, que les deux gaz sont absorbés, à froid et en totalité, par l'eau, et que la dissolution chauffée laisse dégager de l'acide sulhydrique et fort peu d'ammoniaque. Or, on sait (p. 243) que lorsqu'on les fait bouillir, les dissolutions de beaucoup de sels ammoniacaux (sulfate, oxalate, acétate, chlorhydrate, etc.) se décomposent en perdant de l'ammoniaque, et que l'acide, s'il est volatil, passe lui-même à la distillation; cela démontre qu'à la température à laquelle on opère, ces sels ont été dissociés par voie de dissolution. Il peut en être de même avec le sulphydrate d'ammoniaque, et comme l'acide sulhydrique est bien moins soluble dans l'eau que l'ammoniaque, il pourra se dégager le premier quand on chauffera la dissolution.

**Acide hypoazotique.** — L'acide hypoazotique a une densité qui correspond à

4 volumes dès qu'on la prend à 60 degrés au-dessus de son point d'ébullition; mais elle ne se prête pas aux exigences de la théorie atomique, car si l'on veut doubler la formule, il faut doubler par cela même l'équivalent en volume, et pour que  $Az^2O^3$  puisse correspondre à 4 volumes, il faudrait que  $AzO^4$  n'en représente que 2. M. Wuriz admet que  $AzO^4$  représente deux volumes et qu'il se dissocie au moment où sa densité correspond à 4. Pour le vérifier, MM. Playfair et Wanklyn ont cherché à déterminer cette densité en faisant diffuser l'acide hypoazotique dans un gaz inerte, à des températures inférieures à son point d'ébullition, ils ont trouvé :

Température.	Densité.
Degrés.	—
4,2	2,59
11,3	2,64
20,0	2,70
24,5	2,52

Mais comme à — 11 degrés, température à laquelle il est solide, la densité de la vapeur d'acide hypoazotique n'atteint pas encore la valeur 3,179 nécessaire pour qu'il représente 2 volumes, il faudrait admettre qu'il commence à se dissocier bien au-dessous de zéro, ce qui est inadmissible de la part du composé oxygéné le plus stable de l'azote.

D'ailleurs MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost ont montré qu'on a là simplement un corps dont le coefficient de dilatation est variable, à des températures même assez éloignées de son point d'ébullition, et qui ne se comporte comme un gaz qu'à partir de 150 degrés environ. Soit, en effet,  $v$  le volume occupé par 1 gramme de la vapeur à la température  $t$ ; on peut exprimer  $v$  en fonction de la densité de vapeur  $D$ , calculée comme si le gaz était parfait, et l'on a :

$$v = \frac{1 + \alpha t}{Da},$$

$a$  étant le poids du litre d'air. Soit  $\Delta v$  la différence des valeurs de  $v$ , entre deux valeurs correspondantes de  $D$  et de  $t$ , et  $\Delta t$  la différence des températures, on aura pour le coefficient de dilatation de la vapeur entre ces deux

limites :  $\beta = \frac{\Delta v}{\Delta t}$ ; le calcul de  $\beta$  est donc facile à faire, quand on connaît les

différentes valeurs correspondantes de  $v$  et de  $t$ . En opérant avec un ballon de 840<sup>cc</sup>, 8, et appelant  $P$  le poids de la vapeur que contient le ballon à  $t$  degrés, MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost ont trouvé les résultats qui suivent :

Température.	Densité.	P	$\beta$
Degrés.	—	—	—
26,7	2,65	2,604	0,00888
35,6	2,53	2,419	0,01008
39,8	2,46	2,358	0,01215
49,6	2,37	2,108	0,01207
60,2	2,08	1,870	0,01437

Température.	Densité.	P	$\rho$
Degrés.			
70,0	1,92	1,688	0,00946
80,6	1,80	1,530	0,00781
90,0	1,72	1,426	0,00531
100,1	1,68	1,354	0,00441
111,3	1,65	1,291	0,00422
121,5	1,62	1,240	0,00378
135,0	1,60	1,180	0,00369
151,0	1,58	1,118	0,00367
183,0	1,57	1,037	0,00367

On voit donc qu'à partir de 135 degrés, le coefficient de dilatation de l'acide hypoazotique est celui des gaz parfaits; sa densité ne varie plus, elle est devenue égale à la densité théorique 1,589 qui correspond à 4 volumes, donc l'acide hypoazotique  $AzO^4$  représente 4 volumes, et  $Az^2O^8$  en représente nécessairement 8.

Il est à remarquer que le coefficient de dilatation de cet acide présente vers 50 degrés une valeur maximum, c'est le premier phénomène connu de ce genre.

Chlorhydrate d'ammoniaque. — Le chlorhydrate d'ammoniaque bout un peu au-dessous de 350 degrés, et depuis cette température jusqu'à celle de 1040, sa densité de vapeur est invariable et correspond à 8 volumes. MM. Cannizaro, H. Kopp, etc., admettent que dans ces conditions, la vapeur de ce sel est un mélange d'acide chlorhydrique et d'ammoniaque, et que c'est à cette dissociation qu'il faut attribuer la condensation apparente en 8 volumes. Or, de nombreuses expériences permettent d'établir que cette assertion n'est pas fondée, que le sel ammoniac ne se décompose pas d'une manière sensible entre 350 et 1040 degrés, et que de plus, quand il se décompose, c'est non pas en acide chlorhydrique et ammoniaque, mais bien en acide chlorhydrique, azote et hydrogène.

MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost l'ont prouvé à l'aide de deux tubes en porcelaine, chauffés dans un même fourneau, à des températures sensiblement égales. L'un d'eux, fermé à l'une de ses extrémités, contient du chlorhydrate d'ammoniaque, l'autre, ouvert aux deux bouts, est traversé par un courant lent de gaz ammoniac; les 46 centièmes de ce dernier sont décomposés en azote et en hydrogène, alors que le chlorhydrate en vapeur ne présente pas trace de décomposition. Quand on élève la température vers 1100 degrés, les 75 centièmes du gaz ammoniac sont détruits, et en même temps le tube à chlorhydrate laisse dégager un gaz dont la composition est la suivante :

Acide chlorhydrique.....	32
Hydrogène.....	49,4
Azote.....	18,6
	<hr/> 100,0

Donc, au-dessous de 1000 degrés, le sel ammoniac n'est pas décomposé; car alors l'ammoniaque mise en liberté ne pouvant échapper à la décomposition

donnerait un mélange d'hydrogène et d'azote qui permettrait de constater facilement cette décomposition, et même d'en mesurer l'intensité.

De plus, un mélange d'acide chlorhydrique, d'azote et d'hydrogène, dans les proportions nécessaires pour former du chlorhydrate d'ammoniaque, n'en fournit aucune trace quand on le fait passer dans un tube chauffé au rouge sombre, même s'il contient de la mousse de platine.

L'expérience suivante due à M. Than paraît, au premier abord, venir diminuer la valeur des conclusions qui précèdent; ce savant a constaté en effet que l'ammoniaque qui se détruit partiellement au rouge, n'éprouve plus qu'une décomposition insignifiante quand on la mélange avec un gaz inerte; ainsi tandis que sur 1000 parties de gaz ammoniac pur, il y en a 14,08 de décomposées, il n'y en a plus que 0,35 si ce gaz est mélangé de vapeur d'eau, que 0,68 s'il est mélangé de vapeur de mercure. Cette décomposition d'un mélange d'ammoniaque et d'un gaz inerte, moins facile à une température donnée que celle du gaz ammoniac pur, est une conséquence immédiate de ce fait, qu'un gaz est d'autant plus difficile à décomposer par la chaleur, que sa tension est plus faible; en d'autres termes, plus la tension du mélange des éléments déjà séparés est grande, plus la température de décomposition de la partie qui reste non décomposée est élevée, de même que le point de condensation d'une vapeur, ou le point d'ébullition d'un liquide s'élève à mesure que la pression augmente. Il est donc incontestable que l'ammoniaque mélangée d'hydrogène sera plus difficile à décomposer que quand elle est pure, et qu'il faudra chauffer d'autant plus, que sa tension dans le mélange sera plus petite. Mais à 1100 degrés, la tension de dissociation de ce corps étant de  $\frac{3}{4}$  d'atmosphère, l'influence de l'acide chlorhydrique qui n'abaisse cette tension qu'à  $\frac{3}{8}$ , ne pourrait annuler ni masquer les effets de la décomposition de l'ammoniaque sur la densité du système, dans une proportion qui échapperait aux mesures directes. L'expérience de M. Than vient donc en réalité à l'appui des conclusions dont elle semblait tout d'abord diminuer la valeur.

Voici un autre point important: si l'ammoniaque et l'acide chlorhydrique étaient entièrement séparés, quand le chlorhydrate se volatilise vers 350 degrés, il en résulterait que les deux gaz ne se combineraient plus à cette température, et que par conséquent leur mélange ne donnerait lieu à aucun dégagement de chaleur. M. Than a cherché à démontrer qu'il en est bien ainsi à l'aide de l'appareil suivant: il se compose de deux tubes concentriques, dont l'un plein de gaz ammoniac plongé à sa partie inférieure dans une cuve à mercure, est chauffé par la chaleur qui rayonne d'un fourneau; l'autre contient de l'acide chlorhydrique, sous même volume que le gaz ammoniac et dans les mêmes conditions de température et de pression; il est placé à l'intérieur du premier. Quand on le brise, de manière à mettre les deux gaz en contact, on n'aperçoit aucun mouvement de la colonne mercurielle, c'est-à-dire aucun changement de volume; M. Than en conclut qu'à 350° le mélange d'acide chlorhydrique et d'ammoniaque à volumes égaux ne donne lieu à aucun dégagement de chaleur.

M. H. Sainte-Claire Deville a fait observer que l'expérience ainsi faite comporte plusieurs causes d'erreur. D'abord la température intérieure n'est pas absolument fixe, et c'est cependant indispensable; le mercure chauffé à un

degré très voisin de son point d'ébullition se volatilise toujours en partie, ce qui occasionne des variations de volume du gaz. Ensuite, la masse gazeuse enfermée dans des enveloppes de verre est si petite, que la quantité de chaleur dégagée, qui ne peut être que très faible, est immédiatement absorbée par les parois; enfin la différence de densité des deux gaz (0,596 et 1,247) leur permet probablement de rester longtemps séparés dans le tube, avant que la combinaison s'effectue tout entière, et du moment qu'une combinaison, dont l'énergie est faible, n'a pas lieu d'une façon instantanée, elle ne peut donner lieu à aucun effet appréciable au thermomètre.

M. H. Sainte-Claire Deville a opéré de manière à écarter ces causes d'erreur, la masse de ses vases est très faible par rapport à celle des gaz qui sont mis en présence, et le mélange de ces derniers est assuré par suite du mouvement qui les transporte l'un vers l'autre. Son appareil se compose d'un ballon mince de verre soufflé, de 100 à 200 centimètres cubes de capacité et portant soudés à sa partie inférieure, deux tubes de verre; ceux-ci, longs de plus de 2 mètres, sont enroulés en hélice autour du ballon de manière à n'occuper auprès de lui qu'un très faible espace, et dépassent son col à la partie supérieure. Tout le système étant plongé dans la vapeur de mercure qui le maintient à 360°, on dirige dans l'un des serpentins un courant d'acide chlorhydrique sec, passant avec une vitesse de 20 à 25 litres à l'heure, sous la pression atmosphérique, de sorte que le ballon est lui-même constamment plein de cet acide à 360°. Un petit thermomètre à air, d'un très faible poids, indique les variations de la température, et quand celle-ci est constante, on introduit dans le ballon par le second serpent, un courant de gaz ammoniac passant avec la même vitesse que celui d'acide chlorhydrique, et possédant la même température; on voit immédiatement le thermomètre monter de façon telle qu'aucun doute ne peut rester dans l'esprit de l'observateur; si l'on interrompt puis qu'on rétablisse le courant de gaz ammoniac, on voit successivement la température diminuer et s'élever. Les deux gaz se combinent donc à 360° avec dégagement de chaleur, l'élévation de température observée étant d'ailleurs plus faible que celle qui se serait manifestée si les réservoirs de verre n'avaient pas de masse, et si la vapeur de mercure qui se renouvelle sur leur surface n'était pas une cause de refroidissement considérable pour les gaz qui se combinent dans leur intérieur. Enfin, la quantité de chaleur observée dans ces circonstances n'est même pas la quantité totale que dégageraient l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque s'ils se combinaient entièrement; nous verrons en effet qu'à 360° le chlorhydrate d'ammoniaque a une tension sensible de dissociation. Cette tension est négligeable dans le calcul de la densité de vapeur à cette température, parce que la proportion de matière décomposée est très petite par rapport à la masse totale, et l'altération du chiffre de la densité expérimentale qui résulte de ce fait, rentre dans l'ordre des erreurs d'observation; c'est ainsi que malgré la dissociation qu'éprouve l'eau vers 1150°, la densité trouvée à cette température est 0,65 au lieu de 0,62 qui indique la théorie.

Ainsi donc, entre 370° et 1100°, non seulement le chlorhydrate d'ammoniaque n'est pas entièrement dédoublé en ses éléments, mais il n'est pas notablement décomposé, et sa densité de vapeur correspond bien à une condensation en

8 volumes. Le bromhydrate et l'iodhydrate d'ammoniaque fournissent des résultats analogues; le cyanhydrate qui se forme à des températures très élevées, par exemple dans l'action du gaz ammoniac sur le charbon fortement chauffé, représente aussi 8 volumes à 1000 degrés; si d'ailleurs il se dédoublait, ce ne pourrait être en acide cyanhydrique et ammoniacque qui se décomposent bien avant lui, le premier au rouge sombre en un mélange de cyanogène et d'hydrogène avec un faible dépôt de charbon, le second en azote et hydrogène comme on l'a vu plus haut.

**Emploi de la diffusion pour démontrer la dissociation des vapeurs. —**

Nous avons dit que le sel ammoniac, quoique n'étant pas notablement décomposé, présente aux températures auxquelles on a déterminé sa densité de vapeur, une faible tension de dissociation; s'il en est ainsi on pourra aisément mettre le fait en évidence au moyen des phénomènes de diffusion. Si l'on soumet en effet le mélange de vapeur non décomposée, d'acide chlorhydrique et d'ammoniaque à la diffusion dans un gaz inerte, à travers une cloison poreuse, l'ammoniaque qui, mélangée à une grande masse d'un gaz étranger, résistera au moins en partie à l'action de la chaleur, devra, en vertu de sa moindre densité, traverser la cloison plus rapidement que l'acide chlorhydrique, de telle sorte qu'au bout d'un certain temps l'atmosphère inerte devra être chargée d'ammoniaque libre au delà du diaphragme, tandis qu'on trouvera de l'acide chlorhydrique dans la vapeur du sel ammoniac.

*Expériences de M. Pébal.*— M. Pébal a vérifié le fait de la manière suivante:

Un tube de verre C (fig. 88), large de 13 millimètres et effilé à l'une de ses extrémités, porte à son intérieur un tampon d'amiante *c* destiné à jouer le rôle de diaphragme poreux, et sur lequel on dépose quelques fragments *d* de sel ammoniac, préalablement chauffés à la température à laquelle la volatilisation commence. Le tube C est fixé à l'aide d'un bouchon dans un autre tube D, plus large, et l'on remplit l'appareil d'hydrogène pur et sec à l'aide des tubes de dégagement *a*, *b*. Le gaz qui a traversé le tube D sort en A, celui qui a traversé le tube C sort en B, et sur le trajet de sortie sont deux petites éprouvettes effilées à un bout renfermant des papiers de tournesol humides, bleu en A, rouge en B; on place alors le système CD au centre d'une enveloppe de fil de fer MM', d'une forme particulière, dans laquelle on met des charbons, en ayant soin de garantir la partie inférieure de l'appareil contre l'action de la chaleur avec un

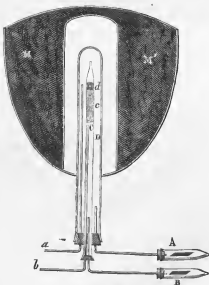


FIG. 88.

écran. Dès que le sel ammoniac commence à se sublimer en D, les papiers de tournesol changent de couleur, et quand tout le sel est volatilisé, le papier situé en B redevient rouge, parce que l'acide chlorhydrique prédomine dans le mélange gazeux soumis à la diffusion.

On peut donner à l'appareil une forme un peu différente : un gros tube de verre MN (fig. 89) contient un tampon d'amiante A qui fait l'office de cloison poreuse et en avant duquel on place un fragment B de sel ammoniac. On fait passer un courant lent d'hydrogène par les tubes E, F, de manière à entraîner d'une manière continue les gaz contenus dans les deux parties de l'appareil séparées

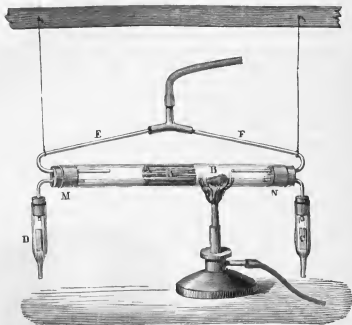


FIG. 89.

par l'amiante, puis on chauffe avec une lampe le chlorhydrate d'ammoniaque, de manière à le volatiliser. Une faible partie de la vapeur se décompose en donnant naissance à de l'acide chlorhydrique et à de l'ammoniaque libres, et cette dernière plus légère se diffuse plus vite à travers la cloison d'amiante; le courant d'hydrogène qui correspond à la portion du tube où se trouve le sel ammoniac, est acide et rougira un papier de tournesol humide et bleu placé en C, le gaz qui sort de l'autre côté est alcalin, au contraire, et bleuira un papier rouge mis en D sur son passage.

*Expériences de MM. Wanklyn et Robinson.* — On peut faire une objection sérieuse à ces dispositions d'appareils, c'est que l'action chimique de la matière qui sert de diaphragme peut ne pas être nulle à haute température; il n'est pas impossible que l'amiante, silicate divisé et fortement échauffé, soit une



cause de décomposition du sel ammoniacal. Pour parer à cette objection, MM. Wanklyn et Robinson ont supprimé le diaphragme poreux, et disposé l'appareil à diffusion de la manière que voici : Il se compose tout simplement de deux ballons, dont les cols courts s'ajustent bien l'un dans l'autre, sans donner lieu cependant à une fermeture hermétique. Le ballon supérieur, de 100 centimètres cubes environ de capacité, sert à recevoir le gaz dans lequel la vapeur doit se diffuser; il porte un tube de verre recourbé par lequel on y fait entrer ce gaz, et celui-ci sort ensuite par l'intervalle qui existe entre les deux cols, de telle sorte qu'il se renouvelle lentement et d'une manière continue. Le ballon inférieur, dont la capacité est voisine de 500 centimètres cubes, sert à former et à recevoir la vapeur que l'on veut soumettre à la diffusion; au bout de quelque temps d'expérience on abandonne l'appareil au refroidissement, puis on analyse le contenu du ballon inférieur. Ces savants ont trouvé ainsi que la vapeur d'acide sulfurique hydraté se dissocie, et que la vapeur d'eau plus légère que celle d'acide sulfurique anhydre, se diffuse plus vite qu'elle, de telle sorte que les vapeurs contenues dans le vase inférieur sont plus riches en acide anhydre après la diffusion qu'avant. Par exemple, l'appareil étant chauffé à 520 degrés, et l'expérience ayant duré une heure, le mélange du ballon inférieur contenait :

$\text{SO}^3\text{HO}$ .....	60
$\text{SO}^3$ .....	40
	<hr/>
	100

De même, de la vapeur de perchlorure de phosphore parfaitement pur, après quarante-cinq minutes de diffusion à 300 degrés dans l'acide carbonique, a donné un résidu contenant du protochlorure.

*Expériences sur l'hydrate de chloral.* — MM. Wiedemann et Schultze ont opéré comme M. Péhal en faisant diffuser à 100 degrés, et à travers un tampon d'amianté, de la vapeur d'hydrate de chloral; M. Nauman a fait, sur le même corps, des expériences analogues à celle de MM. Wanklyn et Robinson, tous dans le but de démontrer que, lorsqu'on en prend la densité, ses vapeurs sont décomposées. Mais toutes ces expériences propres à établir que le corps sur lequel on opère présente une certaine tension de dissociation, ne démontrent en aucune manière qu'il est totalement décomposé quand on en mesure la densité de vapeur, et que le nombre obtenu n'est qu'une densité apparente égale à la moyenne des densités de leurs produits de décomposition.

*Emploi de la diffusion dans la mesure des densités de vapeurs.* — *Indications que cette méthode pour fournir.* — Tout d'abord, on pourrait admettre que l'emploi de la méthode de diffusion, pour résoudre la question de savoir si, dans des conditions déterminées, une vapeur est ou non décomposée, est illégitime. En effet, lorsqu'on soumet à la diffusion un sel tel que l'alun ou le bisulfate de potasse, ceux-ci ne peuvent se répandre dans une atmosphère liquide indéfinie sans se décomposer, ne fût-ce que parce que les pouvoirs

diffusifs de l'acide sulfurique et du sulfate de potasse d'une part, du sulfate d'alumine et de celui de potasse d'autre part, ne sont pas les mêmes, ce qui suffit à provoquer la séparation des éléments de ces sels doubles; de même on pourrait admettre que le fait de la diffusion dans un gaz ou dans une vapeur, de vapeurs composées d'éléments dont le pouvoir diffusif n'est pas identique, peut amener la décomposition partielle de ces vapeurs. Mais, en laissant même de côté cette action possible, la méthode de diffusion ne peut pas davantage indiquer si une décomposition est plus ou moins complète. En admettant que la diffusion ne puisse séparer que des éléments gazeux libres de toute combinaison, elle peut bien prouver qu'il y a séparation de ces éléments, mais rien absolument quant à la quantité de matière décomposée dans un milieu où la dissociation commence à s'effectuer. En effet, quel que soit le rapport de la proportion de matière restée intacte, à celle qui est primitivement décomposée, l'appareil de diffusion amènera toujours une décomposition complète; ses effets numériques sont fonction du temps, mais la diffusion s'effectuera d'une manière continue tant qu'il restera de la matière séparable; la tension de dissociation fût-elle aussi faible qu'on voudra le supposer, le résultat final obtenu sera toujours une séparation complète, le temps seul de l'opération variera. C'est ainsi que M. H. Sainte-Claire Deville a pu retirer, par voie de diffusion, des quantités notables d'hydrogène et d'oxygène, de vapeur d'eau portée à 1000 ou 1200 degrés, quoique, dans ces conditions, la quantité d'eau réduite en ses éléments, dans sa propre vapeur, ne diminue pas d'une manière sensible la densité mesurée.

Les expériences de diffusion ne montrent donc qu'un seul fait, relatif à l'état initial de la matière dans les appareils de diffusion; elles prouvent, lorsque par voie de diffusion des éléments se séparent, que, dans le mélange initial, il y a une certaine quantité de substance, aussi petite d'ailleurs qu'on voudra l'imaginer, déjà séparée en ses éléments; mais il n'est possible d'en tirer aucune conclusion d'aucune nature, quant à la quantité de vapeur décomposée; à plus forte raison ne peuvent-elles servir à prouver que la décomposition est complète, et les éléments totalement désunis.

*Expériences de M. Wurtz sur le perchlorure de phosphore.* — Plusieurs savants ont imaginé de mettre à profit les phénomènes de diffusion pour diminuer ou pour ralentir la dissociation de certaines vapeurs; les expériences les plus complètes, entreprises dans cet ordre d'idées, sont celles de M. Wurtz, sur la vapeur de perchlorure de phosphore.

M. Wurtz a d'abord essayé de diminuer la dissociation de ce corps en abaissant sa température d'ébullition par une diminution de pression. Il a fait diffuser de la vapeur de perchlorure de phosphore dans l'air, suivant la méthode de MM. Wanklyn et Playfair, et a réussi à abaisser, de cette manière, sa température de volatilisation, par suite, à empêcher en majeure partie la décomposition de la vapeur.

A des températures inférieures au point d'ébullition du perchlorure de phosphore, la vapeur de ce corps acquiert une tension suffisante pour se répandre dans plusieurs fois son volume d'air, et la vapeur ainsi répandue dans de l'air,

présente une densité égale à 6,5, nombre plus élevé que celui 5,078, obtenu par M. Cahours en opérant à 182 degrés sous la pression atmosphérique. Cette valeur de la densité est plus voisine du nombre théorique 7,217 qui correspond à une condensation en 4 volumes, que de la densité théorique 3,65 qui répondrait à un volume d'équivalent égal à 8.

En second lieu, M. Wurtz a eu l'idée de retarder la dissociation du perchlorure, en faisant diffuser sa vapeur dans un espace saturé de l'un des produits de sa décomposition, le protochlorure de phosphore.

Pour cela on introduit dans un ballon bien sec du perchlorure de phosphore pur, avec un excès de protochlorure, et le ballon est immergé dans un bain de paraffine, de manière à volatiliser d'abord le protochlorure, puis à faire diffuser le perchlorure dans sa vapeur; le bain est placé dans un vase transparent, de telle sorte qu'il soit possible de surveiller la disparition de la moindre parcelle de perchlorure solide. On ferme à ce moment le ballon, puis on le retire du bain et on le pèse, ce qui donne le poids du mélange de vapeurs de protochlorure et de perchlorure qu'il contient. Pour apprécier les quantités relatives des deux chlorures qui entrent dans le mélange, on brise sous l'eau la pointe du ballon, et le dosage de l'acide chlorhydrique dans la liqueur ainsi obtenue, permet de calculer les poids relatifs de protochlorure et de perchlorure qui se trouvaient dans le ballon. Connaissant celui du protochlorure, on calcule le volume qu'il occupait dans le mélange de vapeurs, et, par suite, la densité du perchlorure; les résultats trouvés ont été les suivants :

Pression.	Densité.
—	—
Millim.	7,35
	7,38
	7,06
	7,03
	8,30
	6,88
	7,44
	6,80
	6,68

Les nombres étant plus voisins de la densité théorique 7,217 qui correspond à 4 volumes que de tout autre, M. Wurtz a été conduit à conclure de ses expériences que la vapeur de perchlorure présente la condensation en 4 volumes, quand on parvient à empêcher sa dissociation.

**Causes d'erreurs que comportent les méthodes précédentes.** — Mais, tout en admettant, d'après les analogies et l'ensemble des réactions du perchlorure de phosphore, que sous l'influence de la température à laquelle on prend sa densité de vapeur, ce composé se dissocie en donnant un mélange de trichlorure, de chlore et de pentachlorure, et qu'à 290° la décomposition est complète, il convient d'examiner si cette conclusion peut être tirée des expériences qui précèdent, si, en un mot, les deux méthodes employées par M. Wurtz peuvent être regardées comme des procédés généraux, capables d'être appliqués à l'étude des divers cas qui peuvent se présenter.

Or, en premier lieu, si en opérant comme nous l'avons dit, M. Wurtz a trouvé une densité de vapeur plus grande en présence du trichlorure qu'en son absence, cela peut tenir à ce que la rapidité avec laquelle le pentachlorure se dissocie dans un gaz inerte, est moindre que si on le chauffe seul, phénomène comparable à celui de la vaporisation de l'eau qui, à une température donnée, s'effectue moins vite dans les gaz que dans le vide, tout en atteignant finalement, dans les deux cas, la même tension de vapeur. Il se pourrait donc qu'en prolongeant l'expérience pendant des temps de plus en plus longs, on trouve des densités de plus en plus faibles, jusqu'à revenir à la valeur que l'on obtient en l'absence de la vapeur de trichlorure de phosphore.

*Causes d'erreurs apportées dans la mesure des densités, par les variations de compressibilité et de dilatation des vapeurs, ainsi que par l'application de la loi du mélange des gaz.* — En second lieu, il est bien établi que pour obtenir un densité limite, il faut opérer à une température telle, que le coefficient de dilatation de la vapeur soit devenu égal à celui de l'air, et qu'elle suive la même loi de compressibilité que ce gaz ; aussi Regnault a-t-il insisté pour que les mesures effectuées, à température élevée, sous la pression atmosphérique, fussent contrôlées par des expériences faites à basse pression. Il suffit, pour réaliser ces dernières, d'opérer soit par la méthode de M. Dumas, soit par celle de MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost, en faisant communiquer le col du ballon avec un grand réservoir dans lequel on maintient une pression faible. On met dans le ballon à densité un excès de la matière volatile, de manière à pouvoir bien chasser tout l'air, et par suite, à n'avoir pas à se préoccuper de la loi du mélange des gaz et des vapeurs qui, d'après Regnault, n'est pas rigoureusement applicable à des mélanges d'air et de vapeur faits en proportions quelconques.

Or, en appliquant la méthode de M. Wurtz pour diminuer la pression de la vapeur, en la faisant diffuser soit dans l'air, soit dans une autre vapeur, on a fait exactement le contraire de ce que recommandait Regnault. Dans les expériences relatives au pentachlorure de phosphore en particulier, on admet que la force élastique de la vapeur de ce corps est la différence qui existe entre la pression totale dans le ballon et celle de la vapeur de trichlorure, et l'on calcule cette dernière en supposant qu'à la température où l'on opère, cette vapeur possède les mêmes lois de dilatation et de compressibilité que l'air. Il y a dans ce fait deux causes d'erreur ; l'application de la loi du mélange des gaz et des vapeurs, qui est illégitime, en fait une troisième, et toutes agissent dans le même sens pour élever la densité trouvée, ce qui suffit à expliquer les différences que présentent entre eux les résultats de M. Cahours et ceux de M. Wurtz.

Expériences de MM. Troost et Hautefeuille. — Des expériences de MM. Troost et Hautefeuille vont nous permettre d'apprécier l'effet de ces trois causes d'erreur.

1° Ces savants, partant du fait établi par Regnault, que les gaz facilement liquéfiables présentent, même à des températures déjà éloignées de leur point de liquéfaction, des compressibilités plus grandes que celles qu'on déduirait de la loi de Mariotte, ont pensé qu'à plus forte raison les vapeurs doivent présenter le

même phénomène. Des expériences faites à 100 puis à 180 degrés, avec le chlorure de silicium, qui bout à 59°, montrent que pour cette vapeur le produit  $P$  augmente rapidement quand la pression diminue, c'est-à-dire qu'elle est bien plus compressible qu'un gaz ; on trouve en effet à 100 degrés :

Volume V. — cc.	Pression P. — millim.	PV —
273,620	756,83	207085
292,187	714,36	208735
364,810	577,58	210707
448,62	470,05	210874
596,19	356,79	212720
962,26	222,82	214389

Les résultats sont de même nature avec le perchlorure de carbone qui bout à 78°,1, et le trichlorure de phosphore qui bout à 78°; en effet si  $\Delta$  est la différence entre le volume calculé en appliquant la loi de Mariotte, et le volume observé quand la pression de la vapeur passe d'une demi à une atmosphère, on trouve :

	Valeur de $\Delta$	
	A 100°	A 180°.
Chlorure de silicium.....	2,07 p. 100	0,455 p. 100
— de carbone.....	1,38 —	1,367 —
— de phosphore.....	» —	1,548 —

La compressibilité de ces vapeurs est donc supérieure à celle qui résulterait de la loi de Mariotte, par conséquent leur densité, déterminée à une température très supérieure à celle de leur ébullition, variera avec la pression pour chacune d'elles, par le seul fait que cette compressibilité est variable.

2° Si maintenant on déduit les coefficients de dilatation de ces vapeurs d'expériences faites à la même pression, pour écarter l'influence de la loi de compressibilité, on trouve ces coefficients plus élevés que celui de l'air. On a en effet :

	Coefficient moyen	
	de 100 à 125°	de 125 à 180°
Chlorure de silicium.....	0,00449	0,00399
— de carbone.....	0,00470	0,00414
— de phosphore.....	0,00489	0,00417

Il en résulte que la densité, prise sous pression constante, mais à des températures variables, change avec la température ; elle augmente à mesure que celle-ci s'abaisse.

Ces variations de densité apportent de grandes difficultés au calcul de la force élastique  $f$ , qu'une vapeur doit acquérir dans un mélange ; car la valeur  $f$  obtenue sera différente selon la densité que l'on aura introduite comme élément du calcul. Si dans un mélange dont on connaît le poids, le volume et la température, on calcule la tension  $f$  de chaque vapeur à l'aide de la densité

théorique, on obtient des nombres dont la somme est supérieure à la pression totale observée.

3° Mais si, au lieu de calculer la tension  $f$  de chaque vapeur, on veut déterminer la densité de l'une d'elles, en supposant connue celle de l'autre, puis appliquant la loi du mélange des gaz et des vapeurs, le résultat que l'on obtient dépend essentiellement du chiffre adopté comme valeur de la densité connue; si l'on prend pour celle-ci la densité théorique, ce qui paraît légitime quand on opère sous de faibles pressions, on trouve pour densité de la première vapeur un nombre trop fort, et d'autant plus grand que la proportion de cette vapeur dans le mélange est plus petite. Soit en effet  $\delta$  la densité théorique,  $\Delta$  la densité de la vapeur mêlée à un gaz ou à une seconde vapeur,  $h$  sa pression calculée à l'aide de  $\delta$ ,  $\varepsilon$  l'excès de la somme des forces élastiques des deux vapeurs, calculées avec leurs densités théoriques, sur la pression totale observée, on a :

$$\Delta(h - \varepsilon) = \delta h,$$

ou :

$$\Delta = \delta \times \frac{1}{1 - \frac{\varepsilon}{h}}.$$

Ce qui montre que, pour des valeurs de  $\varepsilon$  peu différentes les unes des autres, la valeur de  $\Delta$  obtenue par la méthode de diffusion dans un gaz ou une vapeur inertes, dépassera  $\delta$  d'autant plus que  $h$  sera moindre dans le mélange.

MM. Troost et Hautefeuille ont vérifié expérimentalement le fait, en prenant par la méthode de Gay-Lussac la densité de mélanges de vapeurs de chlorure de silicium et de chlorure de carbone. Ces savants ont opéré à 100 degrés sous des pressions  $h$  de plus en plus faibles, la pression totale ne dépassant pas 560 millimètres, et ont calculé à l'aide de la densité théorique du chlorure de carbone celle du chlorure de silicium. A mesure que la quantité de ce corps diminue dans le mélange, on trouve successivement pour sa densité : 6,27, 6,88, 7,45, 8,20; tandis qu'à la même pression, mais en l'absence de toute vapeur étrangère, l'expérience donne des nombres qui oscillent entre 5,94 et 6,0. La densité de la vapeur augmente donc bien d'une manière continue à mesure que sa proportion décroît de plus en plus dans le mélange.

Ce phénomène se constate d'une manière très nette dans les expériences de M. Wurtz relatives au perchlorure de phosphore diffusé dans le trichlorure; on trouve en effet vers 175° :

Pression de $\text{PbCl}_3$	Densité.
—	—
423	6,68
168	7,74
174	8,30

L'élévation de ces nombres s'explique simplement par l'inexactitude des lois sur lesquelles se base le calcul.

Si au lieu d'opérer la diffusion dans une vapeur dont le coefficient de dilatation s'éloigne beaucoup de celui de l'air, et dont la compressibilité s'écarte notablement de la loi de Mariotte, on opère dans l'air, les résultats diffèrent

moins de ceux que fournit la méthode directe ; on le comprend aisément à l'inspection de la formule, dans laquelle  $\varepsilon$  est alors très petit, il y a cependant encore, même dans ce cas, une différence sensible.

Ainsi à 144°, 7, MM. Troost et Hautefeuille trouvent pour la densité de vapeur de perchlorure de phosphore déterminée directement, le nombre 6,14, tandis qu'à 145 degrés, la méthode par diffusion donne des nombres compris entre 6,33 et 6,70. Cette différence peut servir à mettre en évidence l'inexactitude de la loi de Dalton, qui n'est pas plus applicable ici que dans le cas des mélanges de deux vapeurs.

Ces diverses méthodes, dans lesquelles la diffusion intervient, ne sont donc pas susceptibles de fournir des résultats exacts, tant parce que la loi du mélange des gaz n'est pas applicable au cas du mélange d'un gaz et d'une vapeur ni à celui de deux vapeurs, que parce que ces dernières ne suivent ni la même loi de dilatation, ni la même loi de compressibilité que l'air.

*Densités de quelques vapeurs.* — Il résulte en définitive des mesures directes, que les corps volatils ne représentent pas nécessairement 2 ou 4 volumes, mais qu'ils peuvent aussi en représenter 1 ou 8, selon qu'ils sont simples ou composés. Le tableau suivant donne les densités d'un certain nombre de corps qui représentent 8 volumes de vapeur :

	Température.	Pression.	Densité	
			trouvée.	théorique pour 8 vol.
	Degrés.	Millim.		
Chlorhydrate d'ammoniaque...	350	760	1,01	0,93
— — —	1040	760	1,00	0,93
Bromhydrate d'ammoniaque...	440	760	1,67	1,70
— — —	860	760	1,71	1,70
Iodhydrate d'ammoniaque.....	440	760	2,59	2,50
— — —	860	760	2,78	2,50
Cyanhydrate d'ammoniaque....	100	760	0,79	0,76
Chlorhydrate d'aniline.....	350	760	2,19	1,83
— d'éthylamine.....	350	760	1,44	1,41
AzH <sup>4</sup> Cl, HgCl.....	440	760	3,50	3,25
AzH <sup>4</sup> I, Hgl.....	350	760	6,38	6,44
— .....	440	760	6,49	6,44
Hydrate de chloral.....	78	»	2,82	2,85
— — .....	99	»	2,82	2,85
Éthylate de chloral.....	99,3	254,8	3,36	3,35
Méthylate — .....	99,8	282	2,92	3,1
Amylate — .....	127,5	259	3,98	4,08

Le tableau ci-dessous contient les densités de quelques vapeurs dont l'équivalent représente 1, 2 ou 4 volumes :

	Densité	Volumé gazeux.
Vapeur d'eau.....	0,623	2
Chlorure d'aluminium, Al <sup>3</sup> Cl <sup>3</sup> .....	9,33	2
Bromure — Al <sup>3</sup> Br <sup>3</sup> .....	18,62	2
Iodure — Al <sup>3</sup> I <sup>3</sup> .....	27,00	2 en partie dissocié.

	Densité	Volume gazeux.
Chlorure de zirconium, $ZrCl^2$ .....	8,10	2
— de fer, $Fe^2Cl^3$ .....	11,42	2
Iode.....	8,70	2
Chlorure de mercure, $HgCl$ .....	8,21	2
Soufre.....	2,21	1
Sélénium.....	6,37	1
Tellure.....	9,00	1
Cadmium.....	3,94	2
Phosphore.....	4,12	1
Arsenic.....	10,6	1
Chlorure solide de cyanogène, $Cy^2Cl^3$ .....	6,35	4
Bromure de cyanogène.....	3,607	4
Acide chlorochromique, $CrO^2Cl$ .....	5,35	4
Brome.....	8,70	2
Mercure.....	6,98	2
Potassium.....	1,278	2
Acide hypochlorique.....	2,33	4
— chloreux.....	4,07	2
Oxysulfure de carbone, $COS$ .....	2,10	2
Chlorure de bore, $BoCl^2$ .....	3,94	4
Éther méthylchlorhydrique, $C^2H^3Cl$ .....	1,73	4
— bromhydrique, $C^2H^3Br$ .....	3,25	4
— fluorhydrique, $C^2H^3F$ .....	1,186	4
Méthylamine, $C^2H^5Az$ .....	1,08	4
Éthylamine, $C^4H^7Az$ .....	1,58	4
Éther éthylchlorhydrique, $C^4H^7Cl$ .....	2,219	4
Butylène, $C^8H^8$ .....	1,99	4
Acide cyanhydrique.....	0,948	4
Oxychlorure de carbone, $COCl$ .....	3,46	2
Chlorhydrate d'essence de térébenthine	6,083	4
— d'amylène.....	3,750	4
— de caproylène.....	4,256	4
— de caprylène.....	5,311	4
Acide phthalique, $C^{16}H^4O^6$ .....	5,23	4
Résorcine $C^{12}H^6O^3$ .....	3,807	4
Éther éthylbenzoïque, $C^8H^8, C^{14}H^6O^4$ .....	5,51	4
— amylbenzoïque, $C^{10}H^{10}, C^{14}H^6O^4$ .....	6,69	4
Alizarine, $C^{28}H^4O^8$ .....	16,32	4
Alcool, $C^2H^6O^2$ .....	1,589	4
Éther, $C^2H^6O^2$ .....	2,565	4
Zinc éthyle, $C^8H^{10}Zn^2$ .....	4,259	4
Aldéhyde, $C^2H^4O^2$ .....	1,53	4
Alcool méthylique, $C^2H^4O^2$ .....	1,12	4
Chloroforme, $C^2HCl^3$ .....	4,199	4

## BIBLIOGRAPHIE

- BAUDRIMONT. — Observations sur les poids spécifiques des fluides élastiques. *Comptes rendus*, XLIX, 621.
- BERTHELOT. — Recherches sur le chloral anhydre et sur son hydrate. *Comptes rendus*, LXXXV, 8.  
— Sur la densité de vapeur de l'hydrate de chloral. *Comptes rendus*, LXXXIX, 271, 391.
- BINEAU. — Relations des densités de vapeur avec les équivalents chimiques. *Ann. de phys. et de chim.*, [3], XVI, 226; *Comptes rendus*, XVIII, 226; XXIII, 414.
- Recherches sur les densités de vapeur. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], LXVIII, 416.



- NEAU. — Sur la densité des vapeurs surchauffées de soufre, de phosphore et d'arsenic. *Comptes rendus*, XLIX, 799.
- Sur la densité de vapeur des acides formique, sulfurique, etc. *Comptes rendus*, XIX, 767.
- CAHOURS. — Recherches sur les densités de vapeurs anormales. *Comptes rendus*, LVI, 900.
- Recherches sur les densités de vapeur. *Comptes rendus*, LXIII, 14.
- Recherches sur les densités de vapeur des corps composés. *Comptes rendus*, XX, 51.
- Recherches sur la densité de la vapeur d'acide acétique à diverses températures. *Comptes rendus*, XIX, 770.
- Sur la constitution du perchlorure de phosphore et de ses dérivés. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XX, 369 1846; *Comptes rendus*, XX, 625.
- CLAUSIUS. — Sur les densités de la vapeur saturée. *Comptes rendus*, LII, 706.
- CODINSKI. — Formule pour exprimer la température, l'élasticité et la densité de la vapeur d'eau. *Comptes rendus*, XXXIII, 1215.
- DEBRAY. — Sur les densités de vapeur des chlorures de tungstène. *Comptes rendus*, LX, 820.
- Sur la densité de vapeur du calomel. *Comptes rendus*, LXVI, 1339.
- DUMAS. — Dissertation sur les densités de vapeur de quelques corps simples. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], C, 170.
- Sur la densité de vapeur du phosphore. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], XLIX, 210.
- DUPRÉ. (A.). — Sur la mesure des densités de vapeurs saturées. *Comptes rendus*, LIV, 972.
- FAIRBAIRN et TATE. — Recherches expérimentales sur la densité de la vapeur d'eau, à toute température. *Philosoph. magazine*, [4], XXI, 230.
- FRIEDEL. — Dissociation de la combinaison d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique étendu. *Bulletin de la Soc. chimique de Paris*, 1875, 2<sup>e</sup> semestre, 241.
- GAY-LUSSAC. — Sur la combinaison des substances gazeuses. *Mémoires de la Société d'Arcueil*, II.
- HERWIG. — Recherches sur l'application des lois des gaz aux vapeurs. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XVIII, 440.
- HOFFMANN. — Remarques sur les densités de vapeurs. *Proceedings of the royal Society*, X, 896.
- Sur les densités de vapeurs anormales. *Comptes rendus*, LXI, 372.
- Remarques sur les densités de vapeur dites anormales. *Comptes rendus*, LI, 236.
- Nouvelle méthode pour déterminer les densités de vapeur. *Deutsch. Chem. gesell. Berichte*, 1868, I, 198.
- ISAMBERT. — Sur la densité de vapeur du sulphydrate d'ammoniaque. *Comptes rendus*, LXXXIX, 237.
- KOPP. — Calcul des densités de vapeur. *Comptes rendus*, XLIV, 1347.
- MITSCHELICH. — Dissertation sur les densités de vapeur de quelques corps simples. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], I, 170.
- Sur les rapports de la densité des gaz à leurs poids atomiques. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], LV, 5.
- MOITESSIER et ENGEL. — Sur la densité de vapeur du sulphydrate d'ammoniaque. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 237.
- Dissociation de l'hydrate de butylchloral. *Comptes rendus*, XC, 1075.
- MYERS. — Sur les densités de vapeur. *Deutsche Chemische Gesellschaft*, VI, 11.
- NAUMANN. — Sur la diffusion de la vapeur d'hydrate de chloral. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, XII, 738 (janvier 1879).
- PAPILLON. — Études sur la densité des gaz et des vapeurs. *Comptes rendus*, LI, 465.
- PÉBAL. — Preuve expérimentale en faveur de la dissociation du sel ammoniac au moment du passage à l'état de vapeur. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], LXVI, 93; *Ann. der Chemie und Pharm.*, CXXIV, 199 ou XLVII (série nouvelle).
- PLAYFAIR et WANKLIN. — Sur le coefficient de dilatation et la densité de la vapeur d'acide hypoazotique. *Proceedings of the royal Society of Edinburgh*, IV, 395.
- REGNAULT. — Recherches expérimentales sur la densité de la vapeur d'eau à toute température. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], LXII, 242.
- Note sur quelques appareils pour déterminer la densité des gaz et des vapeurs. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], LXIII, 45.
- SAINT-CLAIRE DEVILLE. (H.). — Sur les densités de vapeur. *Comptes rendus*, LXII, 1157.
- Sur les densités de vapeurs anormales. *Comptes rendus*, LX, 823.
- Sur les densités de vapeur. *Comptes rendus*, LXXXIV, 1256.
- Sur la densité de vapeur du bisulphydrate d'ammoniaque. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 1239.
- Sur la constitution du chlorhydrate d'ammoniaque et les densités de vapeur. *Comptes rendus*, LIX, 1057.
- Recherches sur les densités de vapeur. *Comptes rendus*, LXIII, 18; LVI, 729.
- *Leçons sur la dissociation professées devant la Société chimique de Paris*, en 1860, 225; en 1864.

- SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST. (II.). — Mémoire sur la mesure des densités de vapeur à des températures très élevées. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], LVIII, 257.
- Sur les densités de vapeur à des températures très élevées. *Comptes rendus*, LVI, 891-977.
- Sur le coefficient de dilatation et la densité de vapeur de l'acide hypoazotique. *Comptes rendus*, LIV, 237.
- Sur les densités de vapeur d'un certain nombre de matières minérales. *Comptes rendus*, XLV, 823.
- Sur les densités de vapeur du sélénium et du tellure. *Comptes rendus*, XCI, 83.
- THAN. — Sur la vapeur anormale du sel ammoniac. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], III, 468.
- Ann. der Chemie und Pharm.*, CXXXI, 1.
- TROOST. — Emploi de la méthode de diffusion dans l'étude des phénomènes de dissociation. *Comptes rendus*, LXXXIX, 306.
- Densité de vapeur de quelques substances bouillant à températures élevées. *Comptes rendus*, LXXXIX, 351, 439.
- Recherches sur la densité de vapeur de l'hydrate de chloral. *Comptes rendus*, LXXXV, 32; LXXXIV, 708.
- Sur la densité de vapeur des alcoolates de chloral. *Comptes rendus*, LXXXV, 144.
- Nouvelle méthode pour établir l'équivalent en volume des substances vaporisables. *Comptes rendus*, LXXXIV, 708; *Ann. de chim. et de phys.*, [5], XII, 407.
- Sur les densités de vapeur. *Comptes rendus*, LXXXVI, 331-1394.
- TROOST et HAUTEFEUILLE. — Recherches critiques sur certaines méthodes employées pour la détermination des densités de vapeur, et sur les conséquences qu'on en tire. *Comptes rendus*, LXXXIII, 220.
- Sur les lois de compressibilité et les coefficients de dilatation de quelques vapeurs. *Comptes rendus*, LXXXIII, 333.
- Sur les causes d'erreur qu'entraîne l'application de la loi du mélange des vapeurs dans la détermination de leur densité. *Comptes rendus*, LXXXIII, 973.
- WANKLYN et ROBINSON. — Sur la diffusion des vapeurs, comme moyen de distinguer entre les densités de vapeurs apparentes et les densités réelles. *Comptes rendus*, LVI, 547.
- Note sur les densités de vapeur de certains corps. *Comptes rendus*, LVI, 1237.
- WIEDEMANN et SCHULTZE. — Sur la diffusion de la vapeur d'hydrate de chloral. *Ann. der Physik und der Chemie*, nouvelle série, VI, 293.
- WURTZ. — Sur la densité de vapeur du perchlorure de phosphore. *Comptes rendus*, LXXXVI, 601.
- Sur les densités de vapeurs anormales. *Comptes rendus*, LXII, 1182; LX, 728.
- Sur la densité de vapeur du bromhydrate d'amylène. *Comptes rendus*, LX, 729.
- Sur la densité de vapeur de l'alcoolate de chloral. *Comptes rendus*, LXXXV, 49.
- Sur la densité de vapeur de l'hydrate de chloral. *Comptes rendus*, LXXXIX, 190-337-429.
- Sur les densités de vapeur. *Comptes rendus*, LXXXIV, 1347.
- Sur la dissociation de l'hydrate de chloral. *Comptes rendus*, LXXXVI, 1170.
- Sur la densité de vapeur du sulfhydrate d'ammoniaque. *Comptes rendus*, LXXXVI, 1080.
- Recherches sur la loi d'Avogadro et d'Ampère. *Comptes rendus*, LXXXIV, 977.
- *Leçon faite à la Société chimique de Paris en 1863*, 56, 78, etc.

## CHAPITRE VIII

### DE L’AFFINITÉ ET DES CAUSES QUI LA MODIFIENT

#### § 48. — DE L’AFFINITÉ

**Considérations générales relatives à l’affinité.** — Le mot *affinité* est une expression qui a été introduite par Boerhaave dans la science, avec l’acception qu’on lui attribue souvent encore aujourd’hui. Pour lui, l’affinité s’exerce entre des corps à l’égard desquels il n’existe aucun rapport de similitude, mais qui s’aiment et s’unissent dans une réaction après laquelle ils demeurent combinés par une affinité propre, qui les réunit en un corps homogène.

Geoffroy se faisait de l’affinité une idée tout à fait analogue, et qui ressort assez nettement des *tables d’affinité* qu’il publia en 1718 ; elles renferment les différents corps, rangés en seize séries linéaires, exprimant l’ordre des affinités, basé sur l’observation. Il se figurait que les rapports exprimés par ses tables représentaient des faits absolus, indépendants des circonstances dans lesquelles il avait opéré, et se croyait, par conséquent, en état de prédire quelle serait, en toute circonstance, l’action réciproque des corps contenus dans sa table. Or, il n’en est rien, puisque l’on sait que ces actions varient avec les conditions dans lesquelles les corps sont placés, circonstances dont Geoffroy n’avait tenu aucun compte.

Newton avait conçu de l’affinité chimique une notion à laquelle on n’a rien ajouté, quand il l’a rattachée à l’attraction universelle, et quand il a montré comment, à une certaine distance des centres d’action moléculaire, elle peut devenir nulle et même répulsive.

« Par attractions, dit Newton, je désigne en général une force quelconque par laquelle les corps tendent réciproquement les uns vers les autres, quelle qu’en soit la cause ; les attractions de la gravité, du magnétisme et de l’électricité s’étendent jusqu’à des distances fort sensibles, aussi tombent-elles sous les sens et la perception même du vulgaire ; mais il peut y avoir d’autres attractions qui s’arrêtent à de si petites distances qu’elles ont échappé jusqu’ici à toute observation, et peut-être l’attraction électrique peut-elle agir à ces sortes de petites distances, même sans être excitée par le frottement.

» Ces attractions peuvent être plus ou moins fortes, de là certaines actions.

» Si l’acide du vitriol chasse du sel marin ou du nitre les acides qui y sont contenus, c’est qu’il est plus vivement attiré qu’eux par leur alcali fixe, lequel n’étant pas capable de retenir deux acides à la fois, laisse échapper le sien.

» Si une dissolution de cuivre dissout le fer et laisse aller le cuivre, si une

dissolution d'argent dissout le cuivre, et laisse aller l'argent, etc., n'est-ce pas que les particules acides sont plus attirées par le fer que par le cuivre, par le cuivre que par l'argent, etc.

» Les métaux rongés par un peu d'acide se changent en rouille, terre insipide et qui ne peut être dissoute par l'eau; cette terre infusée dans un peu plus d'acide devient un sel métallique; certaines pierres dissoutes dans des menses convenables deviennent des sels. Tout cela ne montre-t-il pas que les sels sont composés d'une terre sèche et d'un acide aqueux, mis ensemble par attraction, et que la partie terreuse ne peut devenir sel, si l'on n'y ajoute une quantité d'acide assez grande, pour qu'elle puisse ensuite être dissoute par l'eau.

» Les plus petites particules de la matière peuvent être unies par les plus fortes attractions, et composer des particules plus grosses dont la force attractive sera moins considérable. Plusieurs de ces dernières peuvent s'unir à leur tour et constituer des particules plus grosses, dont la force attractive soit encore moins considérable, et ainsi de suite, en continuant la série, jusqu'à ce que la progression finisse par les plus grosses particules d'où dépendent les phénomènes chimiques et les couleurs des corps naturels. Jointes ensemble, ces dernières composent enfin les corps qui par leur grandeur tombent sous nos sens.

Puisque les métaux dissous dans les acides n'attirent à eux qu'une petite partie de l'acide, il est clair que leur force attractive ne s'étend qu'à de petites distances. Et comme en algèbre les quantités négatives commencent là où s'évanouissent et finissent les positives, de même, en mécanique, la force répulsive doit commencer à se manifester là où la force attractive vient à cesser.

« S'il en est ainsi, la marche de la nature sera simple et toujours conforme à elle-même; elle accomplira tous les grands mouvements des corps célestes par l'attraction de gravité qui est mutuelle entre tous les corps, et elle accomplira presque tous les mouvements de leurs particules, par une autre force attractive et répulsive qui est aussi mutuelle entre ces particules. »

Lavoisier ne s'est jamais prononcé sur la nature de l'affinité. Admettant l'existence de cette attraction, sans en chercher la cause, il ne fit porter ses recherches et ses mesures que sur des éléments directement accessibles à l'expérience, la matière pondérable, et la chaleur qu'il plaçait au même rang que la matière, montrant ainsi combien il avait le sentiment juste du rôle qu'elle joue dans les phénomènes de la chimie.

Ampère, se rattachant aux vues de Newton, leur apporta un complément, en montrant que la forme des composés met une limite au nombre des combinaisons que deux éléments peuvent produire, et qu'elle détermine les rapports suivant lesquels ils peuvent s'unir, en laissant même prévoir le facile remplacement des éléments les uns par les autres dans une molécule composée, sans que la stabilité en soit compromise.

Enfin, dit M. Dumas, « les vues de Newton ont rencontré un appui inattendu et considérable dans les belles et importantes recherches que M. H. Sainte-Claire Deville a consacrées au phénomène de la dissociation, l'une des plus grandes acquisitions, non seulement de la chimie, mais encore de la philosophie naturelle. En découvrant le phénomène capital de la

dissociation il a ouvert une voie nouvelle à la science, en rattachant les décompositions chimiques par un lien étroit, au phénomène purement physique de la formation des vapeurs. Au contraire, les doctrines par lesquelles on a voulu expliquer les phénomènes chimiques à l'aide d'une force distincte, inconnue, sont demeurées stériles, tandis que celles qui cherchent à les faire rentrer sous les lois de l'attraction universelle, se consolident de plus en plus, et indiquent de mieux en mieux la route du progrès. »

M. H. Sainte-Claire Deville rejette en effet la notion vulgaire de l'affinité, définie comme la force qui détermine les phénomènes de la combinaison des corps simples, et qu'il est absolument indispensable de faire accompagner d'une seconde force antagoniste de la première, qui déterminerait la décomposition des substances complexes, et à laquelle on donnait au commencement de ce siècle le nom de *force répulsive de la chaleur*. « Admettre des forces, dit-il, quand on ne connaît pas la loi de leur action sur la matière, c'est imposer gratuitement à la science une cause occulte dont l'utilité serait contestable, dont le danger est évident, parce qu'elle tendrait à nous éloigner de l'étude analytique des phénomènes qu'on attribue à son action. En effet, que serait aujourd'hui l'hypothèse d'une force appelée gravitation universelle, si l'on ne savait en même temps qu'elle s'exerce en raison inverse du carré des distances, et en raison directe des masses, et que cette hypothèse a pour conséquence les lois de Képler, desquelles on peut également partir pour la fonder.

« L'hypothèse de l'affinité ne nous sert donc à rien qu'à nous faire oublier notre profonde ignorance sur la cause des combinaisons chimiques, et en nous cachant cette ignorance elle nous empêche de la percer. Aujourd'hui que tous les travaux, toutes les tendances de la science moderne conduisent à l'identification des forces qui interviennent dans les phénomènes physiques et chimiques de la nature, que toutes les déterminations numériques conduisent à établir leur équivalence d'une manière rigoureuse, l'affinité et la cohésion ne peuvent échapper à cette identification, et déjà la théorie mécanique les englobe dans un cercle de raisonnements qui doivent faire disparaître bientôt ce qu'elles présentent encore de vague et de mystérieux. »

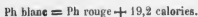
L'affinité, cause occulte, force qui détermine les phénomènes de combinaison, doit donc être rigoureusement rejetée de la science, comme l'a été la force vitale dont Claude Bernard a fait justice. (Cl. Bernard, *Leçons sur les propriétés des tissus vivants*, p. 76. — *Leçons sur l'irritabilité*. — *Revue des cours scientifiques*, t. I, 1864. — *Cours de médecine expérimentale au Collège de France*.) La seule signification que l'on puisse attribuer au mot affinité, est de l'employer à désigner une qualité, une propriété qu'ont les corps de se combiner, ou de ne pas se combiner dans telles ou telles circonstances, comme les uns sont colorés, tandis que les autres ne le sont pas. Ce sens restreint, bien exempt de toute idée de cause, est le seul acceptable, si l'on tient à conserver le mot.

Verdet remplace la notion confuse d'affinité par la notion précise du travail, et par l'introduction dans les calculs, de la quantité de chaleur qu'il mesure. — « Ces forces mystérieuses, dit-il en parlant des affinités, qui semblaient échapper à toute mesure précise, rentrent sous l'empire de la mécanique générale, et deviennent accessibles aux évaluations numériques. Sans doute, on ne peut me-

surer leur grandeur propre, c'est-à-dire déterminer les accélérations qu'elles communiquent en un temps donné aux atomes qu'elles sollicitent; mais leur travail, dans la formation ou la destruction d'une combinaison quelconque, peut s'apprécier aujourd'hui avec la même certitude et la même précision que le travail d'une chute d'eau. Soient, par exemple, 1 gramme d'hydrogène et 8 grammes d'oxygène à une température déterminée; unissons-les par l'action d'une des causes qui ont la faculté de provoquer la combinaison des deux gaz, et ramenons à la température primitive les 9 grammes de vapeur d'eau ainsi formés; la quantité totale de chaleur qui aura été cédée aux corps extérieurs pendant la suite de ces transformations, multipliée par l'équivalent mécanique de la chaleur, sera l'expression exacte du travail des affinités, pourvu toutefois que le phénomène de la combinaison n'ait été accompagné d'aucun développement de travail extérieur, d'aucune communication de force vive à des corps étrangers, d'aucune création de force vive sensible dans les corps eux-mêmes qui prennent part à l'action chimique. »

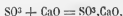
**De la combinaison. — Ses caractères.** — Considérons de même un mélange à volumes égaux de chlore et d'hydrogène : Si on l'expose aux rayons du soleil, les deux gaz se combinent instantanément avec un vif dégagement de chaleur et de lumière, et si le mélange est enfermé dans un vase suffisamment résistant et bien fermé, il ne se produira aucun travail extérieur; l'acide chlorhydrique, résultant de la combinaison, ne différera de ses éléments que par la chaleur dégagée et rendue sensible qui avant la combinaison existait dans ces éléments à l'état de mouvement intérieur. La combinaison se manifeste nettement ainsi comme un simple changement d'état, analogue à la condensation de l'eau en un liquide qui, à une température donnée, ne diffère de sa vapeur que par un certain nombre de calories devenues sensibles.

A y regarder de près, lorsque des corps se combinent, il ne se passe en définitive rien de plus ni de moins que lorsqu'une substance éprouve un changement d'état ou une modification allotropique. Quand le phosphore ordinaire, par exemple, se transforme en phosphore rouge, il donne en réalité naissance à un second corps qui ne ressemble en rien au premier, et certainement si les deux variétés de phosphore existaient, sans que le moyen de passer de l'une à l'autre nous soit connu, on les prendrait pour deux substances tout à fait étrangères l'une à l'autre, tant leurs propriétés sont différentes; mais nous savons qu'il suffit de donner de la chaleur au phosphore rouge pour le transformer en phosphore ordinaire, et que l'on peut écrire :

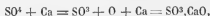


Considérons maintenant de la chaux et de l'acide sulfurique; en les mélangeant on observe un dégagement notable de chaleur et l'on obtient du sulfate de chaux. Or, celui-ci ne diffère des deux premiers par rien autre que par la chaleur dégagée, tout comme les deux variétés de phosphore ne diffèrent l'une de l'autre que par un certain nombre de calories. Sans doute nous disons que les deux corps mis en présence se sont unis pour former du sulfate de chaux, et

que ce dernier est formé de chaux et d'acide sulfurique; mais en réalité il n'en est rien, ce n'est là qu'une manière de parler; la base et l'acide, en perdant de la chaleur, ont, comme le phosphore blanc dans les mêmes circonstances, éprouvé une modification profonde, et l'on ne peut en aucune manière admettre dans le sulfate de chaux la présence de l'acide sulfurique et de la chaux tels que nous les connaissons. Les formules rationnelles



ou



n'expliquent rien, elles indiquent seulement qu'étant donné un système chimique en équilibre, il est possible, au moyen de certains procédés que l'expérience fait connaître, d'en tirer de nouveaux systèmes également en équilibre. Si par des moyens connus on rend au sel la chaleur qu'ont perdue l'acide et la base au moment où ils se sont unis, on le transforme en ses éléments qui se séparent et qui réapparaissent dans leur état primitif; si par d'autres moyens également connus, on donne au sel une quantité de chaleur convenable, on peut le séparer en métal, acide sulfurique et oxygène, et ainsi de suite. Les formules rationnelles, quelle que soit la notation adoptée, n'expriment donc pas autre chose que ces dédoublements possibles, elles indiquent que, partant de telles et telles formes de la matière, on peut, en suivant un procédé convenablement choisi, en tirer une ou plusieurs autres formes de cette matière, elles n'apprennent rien autre, et ne disent rien absolument sur la différence essentielle que ces diverses formes présentent entre elles.

Si l'on écrivait au contraire :

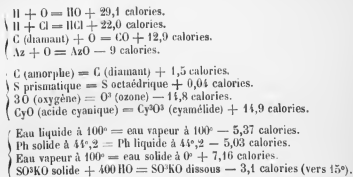


cette égalité exprimerait nettement que le sulfate de chaux ne diffère de l'acide sulfurique et de la chaux, pris comme lui, que par 42,5 calories en moins; c'est-à-dire que le passage des formes acide et base à la forme sel correspond à une perte de chaleur mesurée par 42,5 calories, à un travail intérieur représenté par  $42,5 \times 425$  (en prenant 425 comme valeur de l'équivalent mécanique). D'une manière générale, si quand deux éléments simples ou complexes, A et B, se combinent en formant un composé C avec un dégagement ou une absorption de chaleur Q, on écrivait :



la formule ainsi établie indiquerait le résultat général de la réaction, sans négliger, comme on le fait dans les formules rationnelles, le phénomène principal; elle ne donnerait plus l'idée inexacte que dans C, A et B existent simultanément tout en passant le phénomène calorifique sous silence, mais en revanche elle aurait le grand avantage de donner immédiatement des indications très nettes sur la stabilité plus ou moins grande du composé qui prend naissance, en fournissant la valeur et le signe de la variation de chaleur produite en même temps que la combinaison.

On le voit, la chaleur et l'affinité sont continuellement en présence, et l'on a très légitimement le droit de considérer comme phénomènes tout à fait du même ordre, les combinaisons, les transformations allotropiques et les modifications purement physiques. Si nous considérons, par exemple, les phénomènes représentés par les trois groupes suivants de formules :



Il y a complète analogie entre eux, tous sont des changements d'état avec variation de chaleur, c'est-à-dire de force vive intérieure; les transformations indiquées par chacune des formules des trois groupes ne sont que des passages d'une forme à une autre de la matière, passages qui correspondent à un certain travail intérieur que l'on peut calculer sans difficulté, dans toutes les circonstances où le phénomène considéré n'est accompagné d'aucun travail extérieur que nous ne sachions évaluer.

En définitive, la combinaison est et ne peut être caractérisée que par un changement d'état, défini lui-même par une variation de chaleur. Elle ne peut être définie que par le mouvement d'un nombre fixe de calories, qui tantôt apparaissent sous forme de chaleur sensible, tantôt disparaissent sous forme de chaleur latente, mais qui, dans les deux cas, ont pour effet de modifier les mouvements moléculaires dont sont animées les particules des corps, autrement dit leur force vive. Or les quantités de chaleur et les forces vives sont susceptibles de mesures rigoureuses.

*Force vive. — Principe de la conservation de la force.* — On sait, en effet, qu'on appelle *force vive* d'un point, la moitié du produit de sa masse par le carré de sa vitesse; lorsque le mouvement du point s'accomplit sous l'influence d'un nombre quelconque de forces, on démontre que l'accroissement de force vive du mobile, pendant un temps donné, est égal à la somme des travaux pendant le même temps, de toutes les forces qui agissent sur lui; on a :

$$T.F = \frac{mv^2 - mv_0^2}{2}.$$

Si nous considérons maintenant un ensemble de points tels, que le mouvement de chacun d'eux soit déterminé par l'ensemble des forces intérieures au système, et par une force extérieure s'il y en a, on démontre également que la



variation de force vive qu'éprouve le système en un temps donné, est égale à la somme des travaux pendant ce temps, de toutes les forces qui agissent sur lui. On a donc :

$$\Sigma T.F = \Sigma \frac{mv^2}{2} - \Sigma \frac{mv_0^2}{2}.$$

Le premier membre contenant les travaux des forces tant extérieures qu'intérieures, il faut tenir compte dans le second, non seulement des mouvements visibles, mais aussi des mouvements moléculaires.

Supposons qu'il n'y ait pas de forces extérieures agissant sur le système, et que les actions mutuelles de deux quelconques de ses points étant indépendantes des actions exercées par les points qui les entourent, constituent ce que Newton appelle des *forces centrales*; on démontre que la variation de force vive qu'éprouve un tel système, ne dépend que des coordonnées de chaque point, prises dans l'état initial et dans l'état final du système; elle ne dépend en aucune manière de la nature et de la durée des états intermédiaires, non plus que de la grandeur et de la direction des forces initiales, de telle sorte que toutes les fois que les divers points reprennent une même position dans l'espace, la force vive totale du système repasse par la même valeur.

Or, soit  $\Sigma T_v F$ , le travail accompli par les forces centrales quand le système passe d'un état quelconque dans lequel sa force vive totale est  $\Sigma \frac{mV^2}{2}$ , à un autre état dans lequel la force vive totale est  $\Sigma \frac{mv^2}{2}$ , on a :

$$\Sigma T_v F = \Sigma \frac{mv^2}{2} - \Sigma \frac{mV^2}{2}.$$

Si le système passe de l'état correspondant à  $\Sigma \frac{mV^2}{2}$  à un autre état final dans lequel la force vive totale est  $\Sigma \frac{mu^2}{2}$ , en accomplissant un travail  $\Sigma T_u F$  on aura :

$$\Sigma T_u F = \Sigma \frac{mu^2}{2} - \Sigma \frac{mV^2}{2},$$

et par conséquent, pour un état quelconque :

$$\Sigma \frac{mu^2}{2} - \Sigma T_u F = \Sigma \frac{mv^2}{2} - \Sigma T_v F = \text{constante}.$$

Cette constante, caractéristique d'un système qui n'est soumis à l'action d'aucune force extérieure, et qui ne dépend pas des coordonnées actuelles, porte le nom d'*énergie totale* du système, et l'on appelle *principe de la conservation de l'énergie*, ou *principe de la conservation de la force*, le fait de l'invariabilité de cette énergie.

*De l'énergie : totale, actuelle, potentielle.* — L'énergie totale est formée de deux termes : le premier, qui constitue l'*énergie actuelle*, est une force vive,

insusceptible de se transformer en travail; le second, l'énergie potentielle, exprime la force vive déjà transformée en travaux accomplis depuis un état initial déterminé; cette dernière ne peut être déterminée que si l'on connaît l'état initial, et la loi suivant laquelle ont varié les distances entre les différents points du système.

Il est facile de bien faire comprendre par des exemples ce que signifient ces termes d'énergie totale, actuelle et potentielle.

1<sup>o</sup> Considérons avec M. H. Sainte-Claire Deville 1 gramme de vapeur d'eau à 100 degrés sous la pression de 0<sup>m</sup>,760. L'énergie totale de ce système comprend : 1<sup>o</sup> l'énergie actuelle, égale à la demi-somme des forces vives actuelles de tous les points du système; 2<sup>o</sup> l'énergie potentielle, égale au travail maximum que les forces qui agissent sur le système peuvent produire en partant de l'état actuel; elle se compose de l'énergie potentielle des forces moléculaires qui nous sont inconnues, et de celle de la pression qu'il est facile de calculer.

Supposons maintenant que la vapeur à 100 degrés se condense sans changer de température. L'énergie potentielle du nouveau système sera formée de l'énergie  $f$  des forces moléculaires que nous ne connaissons pas, et de l'énergie potentielle  $f'$  de la pression. La somme de ces deux énergies représente le travail équivalent à la chaleur latente  $\lambda$  de condensation de la vapeur d'eau à 100 degrés. On a donc :

$$f + f' = \lambda E,$$

$f'$  peut être calculé par la formule  $p v$  du travail de la pression; soit  $V$  le volume de la vapeur,  $v$  celui de l'eau à 100 degrés, 1<sup>h</sup>,033 la pression exercée par l'atmosphère sur une surface de 1 centimètre carré, on a :

$$f' = (V - v) 1,033,$$

quantité qui équivaut à environ 40 calories.

Il faut remarquer avec soin que le travail  $\lambda E$  accompli quand 1 gramme de vapeur à 100 degrés sous la pression de 0<sup>m</sup>,760, se transforme en eau liquide à la même température, n'est égal au travail  $-\lambda E$ , effectué dans la vaporisation à 100 degrés de 1 gramme d'eau liquide également à 100 degrés, que si la vapeur n'a accompli aucun travail extérieur; dans ce cas seulement, les quantités de chaleur correspondantes aux travaux effectués seront égales entre elles, et leur demi-somme constituera la chaleur latente  $\lambda$  de vaporisation de l'eau, ou de condensation de la vapeur.

2<sup>o</sup> Examinons maintenant la combinaison de deux volumes d'hydrogène avec un d'oxygène; admettons que 1 kilogramme de ce mélange brûle dans un vase fermé à parois rigides, de manière à annuler tout travail extérieur, et supposons mesurée la quantité de chaleur  $K$  qui se dégage dans ces circonstances, quand le mélange gazeux à zéro se transforme en eau à zéro. La quantité  $K$  est que l'on appelle la chaleur de combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène, et  $KE$  constitue l'énergie qui correspond à la chaleur de combinaison, c'est-à-dire l'énergie potentielle correspondant au changement d'état du mélange gazeux à zéro, transformé en eau à zéro. Dans ce cas, l'énergie actuelle est

nulle, comme dans celui où de l'eau à 100 degrés se forme en vapeur sans variation de température.

Pour savoir de quels éléments se compose l'énergie potentielle, ou le travail produit par la combinaison, il faut chercher ceux dont se compose la chaleur de combinaison dans le cycle complet.

Admettons que la combinaison du mélange gazeux s'effectue d'une façon complète et instantanée, hypothèse qui ne change rien au résultat final, en donnant de la vapeur d'eau à la température  $T$  de combustion des deux gaz. Si l'on appelle  $C$  la quantité de chaleur nécessaire pour échauffer de un degré un kilogramme d'eau quel que soit son état physique, la chaleur de combinaison sera :

$$K = \Sigma_0^T C$$

Dans  $K$  seront comprises les calories dégagées au moment où les deux gaz, dont les tensions ont une somme égale à 1, se transforment en vapeur dont la tension n'est plus égale qu'à  $\frac{2}{3}$ ; elles augmenteront le coefficient  $\Sigma C$ .

Si l'on veut maintenant revenir de  $T$  à la température primitive zéro, il faut d'abord enlever à l'eau formée la quantité de chaleur  $\Sigma_{100}^T C$ , ce qui la ramène à 100 degrés, mais non à la pression primitive de 0<sup>m</sup>,760. Elle ne possède actuellement que les  $\frac{2}{3}$  de la pression des gaz primitifs; pour la ramener à 0<sup>m</sup>,760, il faut comprimer de  $\frac{1}{3}$  d'atmosphère, c'est-à-dire dépenser une quantité de chaleur égale à :

$$\frac{273 + 100}{2} (c - c_1),$$

$c$ ,  $c_1$  étant les chaleurs spécifiques à pression constante et à volume constant de la vapeur d'eau. En effet  $\frac{273 + 100}{2}$  est la quantité dont il faut augmenter la température, 100 degrés, de la vapeur d'eau à la pression  $\frac{2}{3}$ , pour que cette pression devienne 1, le volume restant invariable, et  $\frac{273 + 100}{2} (c - c_1)$  représente la quantité de chaleur équivalente au travail de la pression extérieure quand le volume 1 devient  $\frac{2}{3}$ .

Enfin il faut ramener la vapeur à la température initiale zéro, c'est-à-dire lui enlever : 1° 40 calories dépensées par le travail de la pression; 2° 497 correspondant au travail moléculaire de la condensation, en tout 537 calories, chaleur totale de vaporisation de l'eau; 3° 100 calories pour abaisser l'eau condensée de 100 degrés à zéro. On a donc pour l'énergie potentielle de la combinaison :

$$\frac{\Sigma_{100}^T C + \frac{273 + 100}{2} (c - c_1) + 40 + 497 + 100,}{425},$$

en prenant 425 comme valeur de l'équivalent mécanique. Le numérateur représente la chaleur  $K$  de combinaison de l'hydrogène avec l'oxygène, et par suite la quantité de chaleur qu'il faut donner à un kilogramme d'eau à zéro pour la transformer en un mélange d'oxygène et d'hydrogène portés à la température  $T$  degrés.

Nous avons représenté par  $\Sigma_0^T C$  la quantité de chaleur nécessaire pour porter un kilogramme d'eau de zéro à  $T$  degrés, en tenant compte des changements d'état et de pression dus à la vaporisation de l'eau, et à la contraction des éléments au moment de la vaporisation. C'est pour cette raison qu'il faut ajouter le terme  $\frac{273 + 100}{2} (c - c_1)$  à la chaleur totale de vaporisation de l'eau passant de zéro à l'état de vapeur à 100 degrés.

Le produit  $KE$  de la chaleur de combinaison par l'équivalent mécanique de la chaleur, représente l'énergie potentielle relative à la combinaison, comme  $\lambda E$  représente l'énergie potentielle due à la condensation des vapeurs. Dans les deux cas, on voit que cette énergie est la somme de plusieurs termes dont quelques-uns sont faciles à déterminer. Le travail moléculaire de la condensation comme celui de la combinaison, travail qui est purement corrélatif au changement d'état et aux changements de propriétés qui différencient la combinaison d'un simple mélange, est la différence entre  $KE$ ,  $\lambda E$  et les travaux extérieurs qui s'accomplissent pendant la condensation ou la combinaison.

*Principes fondamentaux de la mécanique chimique.* — Ainsi, les phénomènes qui accompagnent la combinaison et qui la caractérisent peuvent être regardés comme résultant de transformations de mouvement intérieur, de variations de force vive, qui ont lieu au moment où les particules d'éléments différents se déplacent pour former des composés nouveaux. Sans doute, on ne peut mesurer directement ni la grandeur des travaux ni celle des forces vives, mais on peut appliquer aux travaux moléculaires le principe d'équivalence entre le travail mécanique ordinaire et la chaleur, car cette application conduit à des conséquences que l'expérience vérifie toujours. Comme d'ailleurs toute action chimique qui s'exerce ne peut produire que trois sortes d'effets : un travail mécanique, de l'électricité et de la chaleur, et que l'on connaît l'équivalent mécanique de cette dernière, ainsi que la valeur en calories d'un courant électrique, on pourra exprimer en calories le travail des affinités ; on est ainsi conduit à des théorèmes généraux, principes fondamentaux de la mécanique chimique, que M. Berthelot a énoncés dans les termes suivants :

*Principe des travaux moléculaires.* — Ce principe qui fournit la mesure des affinités s'énonce ainsi : *la quantité de chaleur dégagée dans une réaction quelconque, mesure la somme des travaux physiques et chimiques accomplis dans cette réaction.*

*Principe de l'équivalence calorifique des transformations chimiques.* — *Si un système de corps simples ou composés, pris dans des conditions déterminées, éprouve des changements physiques ou chimiques, capables de*

*l'amener à un nouvel état sans donner lieu à aucun effet mécanique extérieur au système, la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par l'effet de ces changements, dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système ; elle est la même, quelles que soient la nature et la suite des états intermédiaires.*

Ce principe établit que la chaleur dégagée dans une action chimique est constante, comme la somme des poids des matières qui réagissent.

*Principe du travail maximum. — Tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère, tend vers la production du corps, ou du système de corps, qui dégage le plus de chaleur.*

Ce principe ramène la prévision des phénomènes chimiques, à la notion pure du travail maximum accompli par les actions moléculaires. On n'a donc nul besoin de chercher aux combinaisons chimiques d'autres causes que celle dont émane la chaleur elle-même ; il suffit d'énoncer que cette cause préexiste dans les éléments, de la même manière que la chaleur latente est emmagasinée dans les vapeurs, pour que l'on puisse analyser tous les phénomènes dus à la combinaison sans recourir aux affinités, grandes ou petites, fixes ou variables, prédisposantes ou électives, disponibles ou satisfaites, en un mot sans faire d'hypothèse.

*Combinaisons directes ou indirectes. —* Au point de vue de la manière dont les combinaisons s'effectuent et de la variation de chaleur qui les accompagne, il y a lieu d'établir une distinction importante : les unes s'accomplissent d'une manière directe, les autres indirectement.

Les composés directs prennent naissance, en général, par la seule énergie des corps mis en présence, c'est-à-dire avec dégagement de chaleur ; la combinaison peut d'ailleurs être totale ou partielle, suivant qu'il s'établit ou non un certain équilibre entre les éléments mis en présence et le composé qui peut se former, comme cela a lieu dans les phénomènes de dissociation. Toute combinaison totale et directe s'accompagne toujours d'un dégagement sensible de chaleur (*réaction exothermique*). C'est ce qui a lieu, par exemple, pour la formation de la vapeur d'eau au moyen de ses éléments, oxygène et hydrogène ; cette vapeur ne diffère des gaz qui ont servi à la constituer que par un certain nombre de calories, perdues au moment de la combinaison.

Les composés indirects exigent, pour prendre naissance, le concours de certains travaux préliminaires qui fournissent l'énergie nécessaire à l'accomplissement des réactions. Ces travaux peuvent être produits, soit par l'échauffement des substances mises en contact, soit par l'électricité, soit par la lumière ; ils peuvent encore provenir de l'énergie de la matière pondérable qui se trouve en présence des corps capables d'entrer en réaction. Ainsi, on obtient souvent des composés indirects, en ayant recours à certaines réactions entre des corps qui, par un échange convenable de leurs éléments, peuvent fournir deux ou plusieurs composés, parmi lesquels figure précisément celui que l'on cherche à faire naître : c'est ainsi que le bioxyde d'azote, agissant sur l'acide sulfureux dans des conditions convenablement choisies, peut donner du protoxyde d'azote et

de l'acide sulfurique. La formation d'une combinaison indirecte entraîne ordinairement une absorption de chaleur (*réaction endothermique*); de sorte que le composé diffère des éléments qui ont contribué à le produire, par un certain nombre de calories en plus, qu'il a gagnées au moment où il a pris naissance.

#### § 49. — CAUSES QUI CONTRARIENT OU QUI FAVORISENT L'ACTE DE LA COMBINAISON

Les combinaisons peuvent être facilitées ou retardées par l'intervention de différentes circonstances; nous allons examiner l'action des principales d'entre elles, sans nous arrêter à l'influence de la chaleur, de l'électricité ou de la lumière, dont nous avons étudié déjà l'action générale sur les corps.

##### Influence de la pression

*Rôle des gaz condensés à la surface des corps réagissants.* — Dans les réactions qui donnent lieu à des dégagements de gaz, les pressions peuvent être modifiées par la présence de ce gaz lui-même, soit lorsqu'on opère en lieu ouvert, soit quand la réaction s'effectue dans une enceinte fermée. On sait, par exemple, que lorsqu'on introduit, dans de l'eau contenant le vingtième de son volume environ d'acide sulfurique, du zinc pur, du zinc amalgamé ou du cadmium, il ne se dégage qu'une très petite quantité d'hydrogène, et que la réaction cesse bientôt. Il est facile d'établir que, dans ce cas, la cause qui arrête le dégagement n'est rien autre que la présence à la surface du métal d'une couche d'hydrogène qui en recouvre les fragments. Celle-ci y adhère sous une certaine pression et empêche, d'une manière complète, le contact du métal avec l'eau acidulée, au milieu de laquelle il se trouve plongé. Si, en effet, on place sous une cloche le vase dans lequel l'opération s'effectue, et qu'on fasse le vide au-dessus du liquide, on voit bientôt des bulles se soulever à la surface du métal; à mesure que l'air est raréfié davantage, ces bulles se dégagent en abondance, et une vive action chimique a lieu; mais, dès qu'on laisse rentrer l'air sous la cloche de telle manière qu'il y reprenne la pression de l'atmosphère, on voit, à mesure qu'il y pénètre, les bulles adhérentes au métal s'aplatir; bientôt elles disparaissent, la surface métallique prend un aspect mat tout particulier, dû à une couche de gaz qui y adhère, et l'attaque du métal par l'eau acidulée cesse d'avoir lieu, en même temps que le contact.

Dans cette expérience, nous avons opéré à l'air libre; lorsqu'on se place, au contraire, dans des conditions telles que le gaz qui résulte de la réaction ne se dégage pas, et qu'il acquiert une force élastique plus ou moins grande, on peut observer des phénomènes non moins remarquables.

*Expériences de M. Cailletet.* — Pour étudier les effets de la pression sur les phénomènes chimiques, M. Cailletet s'est servi d'un appareil formé d'une pompe hydraulique puissante, mise en communication avec un réservoir en fonte de fer;

A celui-ci est adapté un tube de cuivre capillaire, d'une longueur quelconque, qui peut être réuni à un tube de verre fermé à l'une de ses extrémités au moyen d'un ajutage à vis. C'est dans ce tube-laboratoire que les expériences sont exécutées; il est possible en effet, grâce à la flexibilité du tube de cuivre, de manœuvrer en tous sens l'appareil-laboratoire, de s'en servir, en un mot, comme s'il était entièrement libre.

Afin de rendre constante la pression donnée par la presse hydraulique pendant toute la durée des expériences, le réservoir est mis en communication avec un second cylindre creux, également en fonte, dans lequel se meut un piston terminé par une tige verticale et dirigée vers la terre. En fixant des poids à l'extrémité libre de cette tige, la pression développée par la pompe sera déterminée lorsqu'on connaîtra la surface du piston et le poids soulevé. Ce régulateur compense, par l'abaissement de son piston, les pertes de liquide qui peuvent avoir lieu, surtout quand on y développe des pressions de 250 à 300 atmosphères.

Quand on place dans le tube-laboratoire de l'appareil à compression une lame de zinc et de l'acide chlorhydrique, on remarque que le rapide dégagement d'hydrogène qui avait lieu, se ralentit à mesure qu'on fait agir la pression, et que souvent même l'action cesse complètement.

Ce phénomène pourrait tenir à une grande solubilité de l'hydrogène sous forte pression, ou encore à une très grande diminution du volume des bulles de gaz qui se dégagent; mais il y a certainement un ralentissement énorme de l'action chimique, sinon un arrêt complet. Si l'on prend en effet une lame de zinc plongée dans l'eau acidulée, et qu'on la pèse après l'y avoir laissée sous des pressions très différentes, et pendant des temps égaux, on trouve que les quantités de métal dissoutes sont absolument différentes. Ces quantités sont dans les rapports exprimés par les nombres suivants :

Pression.	Zinc dissous.
Sous 1 atmosphère.	10,0
60 —	4,7
120 —	0,1

Du zinc en excès et de l'acide sulfurique ont pu être maintenus en contact pendant douze jours dans des tubes scellés, malgré l'agitation et le frottement obtenus au moyen d'un mouvement d'horlogerie qui les faisait tourner autour de leur centre de gravité. Les tubes ouverts au bout de ce temps contenaient encore de l'acide sulfurique libre, car à la pression ordinaire, le zinc restant fut attaqué de nouveau.

De même, un cristal de carbonate de chaux comprimé avec une dissolution d'acide azotique, se dissout très inégalement sous des pressions différentes; les quantités de calcaire disparues en des temps égaux, sous les pressions de 1 et de 120 atmosphères, sont entre elles dans le rapport de 11 à 1. Déjà Gmelin avait constaté qu'en opérant non pas avec de l'acide azotique, mais avec de l'acide chlorhydrique, la réaction était considérablement ralentie, et qu'on voyait bientôt apparaître à la surface de la liqueur acide, une couche d'acide carbonique liquéfié.

Enfin, si l'on enferme, dans un tube de verre scellé, de l'amalgame de sodium et de l'eau, la décomposition est énormément ralentie quand, au bout de peu de temps, grâce au dégagement d'hydrogène, qui a lieu au commencement de l'expérience, la pression dans le tube est devenue considérable. D'une manière générale, l'intensité de l'action chimique s'exerce en raison inverse de la pression, même quand celle-ci n'est pas supérieure à la pression atmosphérique; M. Cailletet a trouvé qu'en opérant successivement dans le vide et dans l'air, les quantités de métal dissoutes dans les deux cas sont entre elles dans les rapports suivants :

Aluminium et acide chlorhydrique.....	de 1,68 à 1
Zinc et acide sulfurique.....	de 1,53 à 1
Carbonate de chaux et acide azotique.....	de 2,51 à 1

*Expériences de M. Berthelot.* — L'action, si ralentie qu'elle soit, n'est pas cependant complètement arrêtée; M. Berthelot a démontré le fait, par exemple, dans l'action du zinc sur les acides. Il introduit dans un tube résistant de la grenaille de zinc et de l'acide sulfurique étendu, puis ferme le tube à la lampe; l'appareil étant disposé verticalement, et de manière que le zinc se maintienne en haut pour que le sulfate de zinc formé puisse s'écouler au bas du tube, il a abandonné l'expérience à elle-même. Les dimensions du tube étaient calculées de telle façon qu'il puisse résister à la pression de 180 atmosphères, et celles de l'espace non occupé par le liquide et par le métal, étaient déterminées de telle sorte qu'après dissolution complète du zinc, le gaz dégagé puisse atteindre une pression de 230 atmosphères. Or, la réaction, d'abord vive, s'est ralentie peu à peu; elle est ensuite devenue en apparence insensible; mais, au bout de quelques heures, le tube s'est brisé avec violence.

*Causes d'erreurs à éviter dans ces expériences.* — Dans ces expériences, il est nécessaire de prendre garde aux diverses causes d'erreur qu'elles présentent, et qui pourraient conduire à des conclusions erronées; le mouvement du liquide est difficile au contact du métal, les très petites bulles qui se dégagent ne sont pas suffisantes pour produire une agitation efficace de la liqueur; celle-ci n'est pas homogène, le mélange de ses diverses parties, par voie de diffusion, demande un temps considérable, et l'on pourrait attribuer à la pression la cessation d'une action chimique qui serait due, en réalité, à ce simple fait, que le zinc plonge non pas dans de l'eau acidulée, mais bien dans une eau saturée de sulfate de zinc. Il faut tenir compte aussi de cette couche d'hydrogène dont nous avons déjà parlé plus haut, qui se dépose à la surface du métal et qui tend à l'isoler tout à fait du liquide environnant. La pression seule ne saurait empêcher une réaction qu'aucune action inverse ne vient limiter; si, en effet, le zinc déplace l'hydrogène, c'est que la formation du sulfate de zinc  $\text{SO}^2\text{ZnO}$ , dissous, dégage une quantité de chaleur plus grande que celle de l'acide sulfurique monohydraté  $\text{SO}^2\text{HIO}$ ; or, cet excès qui détermine la réaction ne peut être qu'augmenté par une plus grande condensation de l'hydrogène.

La perturbation apportée par la couche de gaz qui se dépose à la surface du corps solide, n'a pas lieu dans tous les cas possibles où un gaz peut se dégager.



Si, par exemple, nous revenons à l'action de l'acide azotique étendu sur le carbonate de chaux, il est facile de comprendre qu'en opérant à une pression sous laquelle la quantité d'acide carbonique que l'eau peut dissoudre est presque aussi grande que celle des gaz acide sulfureux, acide chlorhydrique, etc., qu'elle est capable de retenir sous la pression de l'atmosphère, tout l'acide carbonique serait entré en dissolution; il n'y aurait donc aucune couche gazeuse condensée à la surface des fragments de calcaire et les isolant de la liqueur acide; cependant la décomposition est de beaucoup ralentie.

Dans tous les cas, l'action chimique affaiblie par une augmentation de pression reprend son activité ancienne, lorsque la pression est diminuée jusqu'à redevenir égale à celle de l'atmosphère. On peut aussi lui donner un développement nouveau, en chauffant la matière première soumise à l'expérience; ainsi les quantités d'hydrogène que donne l'action d'une liqueur sulfurique déterminée, agissant sur le zinc, ne sont pas du tout les mêmes, la pression restant invariable, selon qu'on opère à zéro ou à 50 degrés; d'après M. Cailletet, elles sont entre elles dans le rapport de 1 à 2,8. Le dégagement gazeux provenant d'une action chimique se montre donc à nous comme s'effectuant dans les mêmes conditions que l'ébullition ou l'évaporation d'un liquide; celles-ci sont, en effet, considérablement retardées quand la pression augmente, ou lorsque la température diminue de plus en plus.

*Expériences de M. A. Ditte.* — Tandis que la pression est défavorable à certaines réactions, elle permet, au contraire, à d'autres de s'effectuer. M. A. Ditte a constaté, par exemple, que si l'on chauffe à 100 degrés, un mélange d'hydrogène sous la pression atmosphérique, et d'acide iodique anhydre, on n'observe aucune réduction de l'acide. Si l'on élève la température, en maintenant le courant de gaz, jusqu'à décomposer l'acide, de l'iode se sublime, et il se dégage un mélange d'hydrogène et d'oxygène, dans lequel la proportion de ces gaz varie avec la vitesse du courant d'hydrogène et la température à laquelle la réaction a lieu.

Mais il n'en est plus de même quand on augmente la pression. Si l'on enferme dans un tube scellé de l'acide iodique pur et de l'hydrogène sous la pression de l'atmosphère, puis qu'on chauffe le tube à 250 degrés seulement, température à laquelle l'acide iodique ne se décompose pas, la réduction est complète; de l'iode se sépare en cristaux, tandis que dans le tube refroidi le vide se fait par suite de la condensation de l'hydrogène devenu vapeur d'eau. Or, à 250 degrés et dans ces conditions, la pression de l'hydrogène est d'environ 1,9 atm.

*Action de l'hydrogène sur les sels d'argent.* — A la température ordinaire et sous la pression atmosphérique, l'hydrogène n'exerce aucune action sur une dissolution ammoniacale de chlorure d'argent. Il n'en est plus ainsi quand on le comprime; le liquide commence bientôt à brunir à la surface par laquelle il est en contact avec le gaz, puis l'action se propage de proche en proche dans toute la masse, et, au bout de quelques jours, on obtient un dépôt de poussière métallique d'argent réduit. L'hydrogène comprimé réduit aussi très vite une solution de nitrate d'argent, qui n'est que très lentement altérée quand on opère

à la pression atmosphérique. L'un des rôles de la pression dans cette expérience est certainement d'augmenter la quantité de ce gaz dissous dans la liqueur et, par conséquent, de le mettre en contact plus intime avec le corps sur lequel il peut agir.

*Oxydations. — Expériences de M. Cailletet.* — M. Cailletet a également étudié la manière dont se modifient les phénomènes de combustion sous des pressions qui peuvent atteindre 35 atmosphères. Il s'est servi pour cela de pompes à cylindres mobiles et à pistons fixes, destinées à comprimer de l'air; une couche d'eau ou de glycérine recouvre les cuirs emboutis et refroidit les gaz comprimés, en même temps qu'elle s'oppose à leur retour. Ces gaz sont dirigés au moyen de tubes de toile recouverts de caoutchouc, soit dans l'appareil de combustion, soit dans des réservoirs cylindriques en tôle, essayés à 60 atmosphères.

L'appareil laboratoire en fer fretté a la forme d'un cylindre creux de 0<sup>m</sup>,10 de diamètre et d'environ 4 litres de capacité, pouvant résister à 300 atmosphères; il porte vers la moitié de sa hauteur quatre ouvertures qui reçoivent : le tube qui amène les gaz, un manomètre, un robinet de purge, enfin une lunette formée de glaces épaisses qui permet de voir ce qui se passe dans l'appareil. Le cylindre se ferme au moyen d'une feuille de caoutchouc sur laquelle s'adapte un obturateur métallique à vis.

Lorsqu'on place une bougie dans cet appareil, on constate que sa flamme est d'autant plus brillante que l'air introduit est sous plus forte pression. La base de la flamme qui, à l'air libre, est transparente et bleuâtre, devient blanche et lumineuse, mais bientôt le phénomène se modifie, d'épaisses fumées circulent dans l'appareil et s'échappent par le robinet de sortie. Elles ne peuvent être attribuées au manque d'oxygène, car l'air sortant de ce robinet entretient normalement la combustion d'une autre bougie disposée sous une cloche à la suite de l'appareil; il y a, selon toute apparence, dissociation des gaz carburés par suite de l'élévation de la température de la flamme.

Le soufre brûle avec une flamme plus vive qu'à l'air libre, plus foncée et colorée sur les bords en rose foncé; le potassium avec une flamme violette très brillante; le sulfure de carbone avec une flamme plus brillante et plus lumineuse que dans les conditions ordinaires. Une lampe à alcool dont la mèche est formée d'un fil de coton et qui, à l'air, ne donne qu'une flamme à peine visible, augmente d'éclat à mesure que la pression s'élève. Vers 20 atmosphères elle émet une lumière blanche, brillante et aussi éclairante que celle d'une bougie.

*Expériences de M. P. Bert.* — Il peut arriver également que certaines réactions qui ne s'effectuent pas sous une pression déterminée deviennent possibles quand celle-ci diminue. C'est ce que démontrent, en particulier, les belles expériences de M. P. Bert sur la respiration des animaux. Ce savant physiologiste a montré, en effet, que, lorsqu'on fait varier la pression de l'atmosphère que respire l'animal, les proportions d'oxygène et d'azote, qui constituent l'air atmosphérique, cessent d'être les plus favorables à la vie. Si la pression augmente, il y a trop d'oxygène pour que la respiration s'accomplisse d'une manière

normale, et, si on la diminue, il n'y en a plus assez pour que l'hématose puisse s'effectuer sans désordres. Quand la pression dépasse 3 atmosphères, l'oxygène agit comme un poison violent, et les animaux soumis à l'expérience (des oiseaux) meurent en présentant tous les troubles nerveux qu'occasionne l'empoisonnement par le curare.

Si l'on considère une atmosphère formée de deux ou de plusieurs gaz, et qu'on appelle, avec M. Bert, *pression partielle de chaque gaz dans le mélange* le produit de la pression totale de ce mélange par la proportion qui s'y trouve du gaz considéré, il faut, pour que la respiration s'effectue bien, que l'oxygène ait une pression partielle sensiblement constante et égale à 155 millimètres; l'excès d'oxygène, qui amène la mort au milieu de convulsions violentes, ralentit les phénomènes d'oxydation, au lieu de les exagérer. On obtient, du reste, les mêmes résultats, pour une même valeur de la pression partielle, quelle que soit la proportion centésimale de ce gaz ou la pression totale, pourvu que l'on fasse varier toujours ces deux facteurs, l'un en raison inverse de l'autre.

M. Boussingault a constaté également que les feuilles vertes ne décomposent pas l'acide carbonique pur, sous l'influence de la lumière solaire; la décomposition n'a lieu que si l'on diminue la pression de ce gaz, ou bien, ce qui revient au même, si on le dilue avec de l'azote ou de l'hydrogène. M. Bert a montré, de son côté, que l'action de l'oxygène comprimé sur les plantes, est tout à fait analogue à celui qu'il produit sur les animaux; les graines ne peuvent germer dans une atmosphère en contenant à une pression partielle trop faible, et si on les enferme avec de l'oxygène sous une pression partielle trop élevée, de 2 atmosphères environ, elles périssent empoisonnées. Les phénomènes d'oxydation qui accompagnent la germination d'une graine sont, comme ceux qui prennent naissance dans la respiration des animaux, ralentis et non accélérés par l'excès d'oxygène.

*Expériences de M. Joubert sur la phosphorescence.* — Phosphore. — On sait depuis longtemps que le phosphore, qui brille dans l'air à la température ordinaire, ne le fait plus quand on le plonge dans l'oxygène pris à la pression atmosphérique, et à cette même température; mais il suffit de raréfier l'oxygène, ou de le mélanger avec un gaz inerte, pour que la phosphorescence réapparaisse. M. Joubert rapproche ce fait de l'incombustibilité des mélanges gazeux, provoquée par la présence d'un trop grand excès de l'un de leurs éléments. C'est ainsi que, par exemple, l'oxygène et l'hydrogène mêlés dans les proportions qui constituent l'eau, cessent de s'enflammer quand ils sont dilués dans une trop grande masse d'un gaz inerte, ou même d'un excès de l'un des composants. Ce savant arrive à se rendre compte, de la manière suivante, des particularités que présente la phosphorescence du phosphore : si l'on en introduit dans un espace vide à température invariable, il émettra de la vapeur jusqu'à ce que celle-ci atteigne une force élastique constante, et le phénomène ne changera pas si l'on fait pénétrer dans l'enceinte un gaz quelconque sans action chimique sur les vapeurs de phosphore. Si l'on fait arriver alors peu à peu de l'oxygène, de telle manière que l'on puisse regarder à chaque instant le mélange gazeux

renfermé dans l'espace considéré comme homogène, on observera des phénomènes tout à fait comparables à ceux auxquels donne lieu le gaz tonnant que nous avons cité plus haut. Tout d'abord, la quantité d'oxygène est trop petite, comparativement à celle de vapeur de phosphore; le mélange combustible sera dilué dans un grand excès de cette vapeur, et l'inflammation ne sera pas possible. La quantité d'oxygène introduit allant en croissant peu à peu, il arrivera un moment où l'inflammation se produira dans toute la masse, et, à partir de cet instant, le mélange deviendra de plus en plus combustible; sa combustibilité passera par un maximum lorsque l'oxygène aura une pression triple environ de celle de la vapeur de phosphore; elle ira en diminuant ensuite à mesure que la quantité de ce gaz augmentera, jusqu'à ce que celle-ci soit trop grande, que le mélange combustible soit réparti cette fois dans une masse trop considérable d'oxygène en excès, ce qui mettra un terme à la possibilité de la combustion. Si l'on fait varier la température, rien ne sera changé à ce qui vient d'être décrit, si ce n'est les proportions relatives d'oxygène et de vapeur de phosphore qui constituent les limites en dehors desquelles, à chaque température, l'oxydation du phosphore ne peut plus avoir lieu.

**Soufre. — Arsenic.** — Le soufre et l'arsenic donnent lieu aux mêmes remarques : ces corps sont, comme le phosphore, brillants dans l'oxygène mais à température plus élevée. Si l'on chauffe du soufre vers 200 degrés, dans un tube de verre communiquant avec une machine à mercure et renfermant de l'oxygène, des nuages phosphorescents se produisent; fait-on le vide, ils disparaissent. En laissant rentrer de l'oxygène pur sous la pression de l'atmosphère, la phosphorescence réapparaît très faible; elle devient plus vive si l'on diminue la pression, et disparaît quand on fait le vide à peu près complet. L'arsenic, lui aussi, donne une phosphorescence plus vive dans l'oxygène un peu raréfié que sous la pression atmosphérique. La phosphorescence se manifeste bien d'ailleurs sous la même forme que l'inflammation d'un mélange combustible; elle se déclare d'abord en un point, puis elle envahit instantanément tout le tube qui contient le mélange gazeux.

Rapprochons encore de ces phénomènes la propriété que présentent les mélanges d'oxygène, avec les phosphure et siliciure d'hydrogène; ces gaz, introduits dans une éprouvette placée sur le mercure, n'agissent pas l'un sur l'autre; mais si, après avoir enveloppé l'éprouvette d'un linge mouillé, on la soulève de manière à diminuer notablement la pression à son intérieur, la réaction s'effectue avec une violente explosion.

**Phénomènes de dissociation.** — Enfin, l'influence de la pression est mise en évidence d'une manière bien nette par les phénomènes de dissociation. A une température donnée, un corps capable de se décomposer en donnant un élément gazeux, le carbonate de chaux, un sel hydraté, par exemple, ne peut pas exister, si l'élément capable de se produire ne possède pas, dans l'atmosphère qui environne le composé considéré, une pression au moins égale à sa tension de dissociation dans les conditions de l'expérience. C'est en vain que l'on mettra en présence l'un de l'autre à 860 degrés de la chaux vive et de l'acide carbonique,

sous une pression inférieure à 510 millimètres, toute combinaison entre ces deux corps sera impossible; mais c'est également en vain, qu'à cette même température, on essayera de conserver intact du carbonate de chaux, si l'atmosphère, au milieu de laquelle il se trouve, ne contient pas d'acide carbonique sous une pression au moins égale à 510 millimètres; ce sel se décomposera jusqu'à ce que cette tension soit acquise par l'acide carbonique, puis toute réaction cessera.

Toutes choses égales d'ailleurs, une combinaison entre deux éléments, tels que la chaux et l'acide carbonique, dépendra donc de la pression du gaz; la chaux pourra devenir entièrement carbonatée, rester à l'état de chaux pure, ou se transformer en carbonate de chaux d'une façon partielle, suivant que la pression de l'acide carbonique dans l'enceinte où la réaction peut s'effectuer aura telle ou telle valeur; cette pression, capable de favoriser l'une ou l'autre des deux réactions inverses, permettra, d'une manière nécessaire, l'établissement d'un état d'équilibre entre les éléments mis en présence, et cet équilibre sera stable tant que subsisteront les conditions dans lesquelles on s'est placé.

*Expériences de M. Ogier.* — Cette tension, qu'il est nécessaire de dépasser à une température donnée, pour qu'une combinaison soit possible, peut être considérable même à basse température. Nous en trouvons un remarquable exemple dans la formation du chlorhydrate d'hydrogène phosphoré. Dans les conditions ordinaires de température et de pression, le phosphore gazeux d'hydrogène se combine aisément aux acides bromhydrique et iodhydrique, pour donner des sels bien définis et parfaitement cristallisés, provenant de l'union de volumes égaux des deux gaz, mais avec l'acide chlorhydrique il ne donne rien de semblable : à 14 degrés, par exemple, ces deux corps mélangés à volumes égaux n'offrent pas trace de combinaison; mais si, comme l'a fait M. Ogier, on comprime dans l'appareil de M. Cailletet le mélange gazeux vers 20 atmosphères, on voit la partie supérieure du tube se tapisser de petits cristaux très brillants de chlorhydrate d'hydrogène phosphoré; si la pression demeure inférieure à 20 atmosphères, le froid produit par la détente suffit à faire précipiter le chlorhydrate en neige blanche qui descend lentement le long des parois du verre. Le chlorhydrate d'hydrogène phosphoré a donc, aux environs de 14 degrés, une tension de dissociation voisine de 20 atmosphères, et la formation de ce composé n'est possible dans ces circonstances que si les éléments qui le constituent se trouvent en présence l'un de l'autre, sous une pression supérieure à cette limite, qui s'abaisse, du reste, avec la température. A — 20 degrés, le sel se présente sous la forme d'un liquide qui, par le refroidissement, donne des cristaux assez volumineux; enfin à — 30 degrés, la combinaison s'effectue à la pression ordinaire, et l'on voit le mercure s'élever rapidement dans le tube, qui se tapisse de cristaux. L'expérience de M. Ogier est certainement une des plus belles qui puissent contribuer à mettre en évidence le rôle que joue, dans les phénomènes chimiques, la pression des éléments susceptibles de se combiner.

C'est peut-être à quelque fait du même ordre qu'il faut rapporter l'action toxique de l'oxygène qui, d'après les expériences de M. Bert, non seulement cause la mort des animaux supérieurs, mais qui de plus, et suivant la pression

sous laquelle on l'emploie, ralentit ou arrête complètement la putréfaction en causant la mort des êtres inférieurs qui la produisent. Il ne serait pas impossible que l'oxygène sous pression donne naissance, soit dans le sang, soit dans les liquides fermentescibles, à des combinaisons toxiques, à des corps très riches en oxygène, dont la condition d'existence serait que la pression de ce gaz à leur surface soit bien supérieure à celle qu'il possède dans notre atmosphère.

**Influence des corps poreux ou pulvérulents, leur prétendue action de présence.**

On peut aisément rendre compte, à l'aide de faits bien connus et bien nets, des prétendues actions de présence exercées par certains corps, sans leur attribuer une vertu particulière qui leur permettrait d'exercer sur d'autres substances une action spéciale; cette vertu ou force catalytique est une cause occulte, une hypothèse parfaitement inutile et nuisible. On a supposé qu'elle existe dans la mousse de platine, dans les corps poreux en général, sous l'influence desquels bien des réactions se produisent, alors qu'elles ne s'effectuent pas dans les conditions ordinaires, en leur absence. Or, on peut rattacher à trois causes bien différentes et bien simples, le mode d'action des corps poreux :

*1° Augmentation de pression due aux matières poreuses.* — Toute matière poreuse, ayant la propriété de condenser les gaz à son intérieur, ceux-ci y éprouvent une augmentation de pression. Si, par exemple, on plonge un fragment de mousse de platine dans un mélange de deux volumes d'hydrogène avec un d'oxygène, comme les deux gaz se condensent dans le platine, l'hydrogène surtout, la combinaison qui s'effectue dans ces circonstances peut être attribuée simplement à l'augmentation de pression.

J'ai montré qu'à la pression ordinaire et à la température de 250 degrés l'hydrogène ne réduit pas l'acide iodique, mais qu'en opérant sous la pression de deux atmosphères environ, la réduction est immédiate; or, si l'on a soin de mélanger l'acide iodique à de la mousse de platine, il est réduit par un courant d'hydrogène à la pression atmosphérique. L'hydrogène et l'iode qui ne se combinent pas sensiblement quand on les fait passer dans un tube chauffé, entrent en combinaison à cette même température quand on opère sous pression; M. Hautefeuille a constaté qu'il en est de même quand on fait passer le mélange gazeux sur de la mousse de platine. Ces expériences montrent bien que l'action du corps poreux peut être remplacée par une augmentation de pression.

Le soufre et l'hydrogène se combinent en présence de la pierre ponce chauffée au rouge; un mélange de soufre et de vapeur d'eau peut même, en passant sur cette matière rougie, donner de l'acide sulfhydrique en abondance. D'ailleurs la ponce peut être remplacée par tout autre corps poreux ou pulvérulent, tel que la silice, qui n'éprouve aucune altération. Le brome, le sélénium se combinent à l'hydrogène dans des circonstances analogues; or, en étudiant comparativement l'action de la pierre ponce et celle d'une augmentation de pression, sur la formation de l'acide sélénhydrique, M. Ditte a constaté encore que la matière poreuse et l'augmentation de pression jouent le même rôle. Certaines

réactions qui s'accomplissent sous l'influence des corps poreux ou pulvérulents peuvent donc, très légitimement, être attribuées à l'augmentation de pression que subissent les gaz ou les vapeurs que ces substances ont la propriété de condenser à leur surface.

Il faut remarquer aussi que le gaz retenu dans un corps poreux jouit de certaines propriétés dues à l'état moléculaire spécial qu'il prend sous l'influence de la compression ; qu'il soit liquéfié ou non à l'intérieur du corps poreux, qu'il y soit simplement dissous, toujours est-il que ses particules bien plus rapprochées que lorsqu'il est à l'état de gaz libre, sont dans un état plus favorable à la combinaison, peut-être l'un de ces états intermédiaires entre le liquide et le gaz parfaits, et dont nous avons parlé ailleurs (p. 132, 180). C'est ainsi que du charbon purifié par un lavage à l'acide chlorhydrique et à l'eau des matières minérales qu'il contient, porté au rouge, puis refroidi dans le vide, et enfin saturé d'oxygène, permet d'effectuer, à la température ordinaire, des réactions que l'oxygène gazeux seul ne produit pas. Ce charbon provoque, par exemple, les transformations de l'acide sulfureux en acide sulfurique ; de l'hydrogène sulfuré en acide sulfurique et en eau ; de l'hydrogène phosphoré en eau et acide phosphorique ; des alcools en les acides correspondants ; de certains hydrocarbures en eau et acide carbonique, etc. Le chlore absorbé par du charbon se combine à froid et dans l'obscurité avec l'hydrogène ; dans les mêmes conditions, l'eau est décomposée avec production d'acide carbonique, d'acide chlorhydrique et de chlore ; dans l'obscurité complète un mélange de chlore et d'acide sulfureux se transforme en acide chlorosulfurique en passant sur de la braise calcinée. Citons encore les réductions de métaux qui se produisent quand on plonge dans une solution métallique froide, telle que le sulfate de cuivre ou le nitrate d'argent, de la mousse de platine saturée d'hydrogène.

M. Dumas a montré qu'une simple condensation de gaz dans les fibres d'une étoffe peut donner des réactions de cette nature, en faisant passer un courant d'air mélangé d'acide sulfhydrique dans un tube de verre contenant des bourres de toile de lin, ou de coton ; les gaz humides n'éprouvent à la température ordinaire aucune modification, mais il suffit de chauffer le tube vers 40 ou 50 degrés, et surtout vers 80 ou 90 degrés, pour obtenir, au bout de quinze à vingt heures, des quantités très notables d'acide sulfurique. Ces faits et ceux qui sont analogues s'expliquent, on le voit, avec la plus grande facilité, sans l'intervention d'aucune force étrangère, et sans faire d'hypothèse d'aucune nature.

2° *Élévation de température provoquée par les corps poreux.* — La condensation d'un gaz, sa compression par une cause quelconque, est toujours accompagnée d'un dégagement de chaleur plus ou moins notable et d'autant plus grand que la compression est plus énergique. L'échauffement dû à la condensation peut donc suffire à déterminer une réaction, qui se continuera ensuite grâce au dégagement de chaleur auquel elle-même donne lieu. Si, par exemple, on prend du charbon de bois saturé d'acide sulfhydrique gazeux, et qu'on le plonge dans l'oxygène, on le voit s'échauffer, produire un dépôt de soufre, et bientôt une explosion, avec formation d'eau et d'acide sulfureux. Ici l'échauffement provenant de la condensation du gaz dans le charbon détermine la réac-

tion qui se continue ensuite, grâce au dégagement de chaleur qui l'accompagne.

Dans d'autres circonstances, cette condensation n'est pas suffisante pour commencer l'action, il faut l'aider par l'application de chaleur artificielle, mais une fois commencée, et le corps poreux échauffé, elle continue de se produire; tel est le cas du mélange d'ammoniaque et d'oxygène passant sur de la mousse de platine légèrement chauffée; celle-ci rougit bientôt, et la réaction peut durer indéfiniment, grâce à la chaleur qu'elle dégage en donnant, selon les proportions des gaz mis en présence, de l'acide azotique ou de l'azotate d'ammoniaque. La même chose a lieu quand on dirige dans l'air sur de la mousse de platine légèrement chauffée, un jet d'hydrogène; le métal rougit bientôt et l'inflammation du gaz se produit.

*3<sup>e</sup> Rôle de l'air condensé par les corps poreux.* — Décompositions, vaporisations, etc., effectuées sous l'influence du vide ou d'un courant de gaz. — Enfin, les corps poreux ont encore un troisième mode d'action qu'ils doivent à l'air condensé dans leur intérieur; cette question mérite d'être examinée avec attention, car elle entraîne avec elle des conséquences de haute importance.

Nous avons vu (p. 152, 146) que le zinc pur ou amalgamé mis en contact avec de l'eau acidulée n'est pas attaqué, et qu'il se recouvre d'une couche d'hydrogène qui le préserve de tout contact avec le liquide acide; nous avons également montré qu'en faisant le vide cet hydrogène se dégage, et que l'action chimique commence alors et se continue. Au lieu de faire le vide au-dessus du liquide, on peut faire passer à son intérieur un courant d'air ou d'un gaz quelconque; celui-ci vient balayer la surface du métal et enlève une grande partie de l'hydrogène qui y adhère, soit mécaniquement, soit en lui permettant de se dégager par diffusion à l'intérieur des bulles du gaz étranger. Si l'on prend pour constituer le courant gazeux, de l'acide carbonique dont il est facile de se débarrasser ensuite au moyen d'une lessive de potasse, on observe que cet acide entraîne avec lui de l'hydrogène, et cela indéfiniment tant qu'il restera du zinc dans l'appareil.

Considérons maintenant une dissolution saturée de bicarbonate de potasse renfermant du sel en excès. M. Debray a constaté que si l'on fait le vide au-dessus d'elle, on voit bientôt se manifester une effervescence très vive, due à un dégagement d'acide carbonique, et que les cristaux finissent par disparaître en se décomposant. Mais si l'on opère dans un espace vide limité, le dégagement se ralentit peu à peu, puis cesse, et il s'établit dans le vase une certaine tension d'acide carbonique qui ne varie plus qu'avec la température; sous l'influence d'une simple diminution de pression, le bicarbonate de potasse s'est donc décomposé en acide carbonique et carbonate neutre. Or, le même résultat peut être obtenu sans diminuer la pression, en faisant passer tout simplement dans la dissolution un courant d'air ou d'un autre gaz inerte; on démontre, par exemple en lui faisant traverser de l'eau de baryte, que ce courant gazeux entraîne constamment avec lui de l'acide carbonique, et cela tant qu'il reste du bicarbonate non décomposé.

Une dissolution de bicarbonate de chaux, de baryte, etc., se comporte de la



même manière, elle se décompose dans un courant de gaz inerte, et laisse déposer du carbonate neutre, pendant que l'acide carbonique est entraîné par le courant : les sulphydrates de sulfure, les biacétates, les bisulfites, se décomposent de même, sous l'influence du vide ou d'un courant de gaz inerte, en acide qui se dégage et en sel neutre qui reste. Le nitrate de magnésie, maintenu dans le vide à 150 degrés, perd de l'acide azotique pour se transformer en sous-azotate, et cette réaction se produit encore si, au lieu de placer le nitrate dans le vide on le soumet à l'action prolongée d'un courant gazeux. Il est à noter du reste qu'un courant d'acide carbonique est sans action sur les bicarbonates, que l'hydrogène sulfuré ne décompose pas un sulphydrate de sulfure, etc.

Or, tous les composés dont nous venons de parler, ont aux diverses températures une tension de dissociation qui atteint une certaine valeur. Si l'on opère dans une enceinte limitée, le gaz qui s'y produit atteint bientôt une pression égale à la tension de dissociation du composé considéré, et la décomposition cesse; mais si l'on fait le vide de manière à diminuer cette tension, l'équilibre ne pourra plus subsister, et un nouveau dégagement de gaz aura lieu de manière à rétablir la valeur primitive de la tension; à mesure qu'avec la machine pneumatique on enlèvera le gaz formé, il s'en produira de nouveau, et le dégagement ne cessera que lorsque le composé sera détruit tout entier. Or, un courant de gaz inerte agit tout comme le vide, il entraîne avec lui le corps qui se forme, l'empêche d'atteindre dans l'espace où la réaction s'effectue, la tension de dissociation, condition indispensable de l'équilibre, et, par conséquent, le gaz qui se dégage étant continuellement entraîné par le courant inerte, la décomposition finira par devenir complète comme elle l'était dans le premier cas. Ainsi l'emploi d'un courant de gaz n'est qu'une manière particulière de faire, au-dessus du composé que l'on étudie, le vide relativement à l'élément qui se dégage; son action n'a donc rien de mystérieux.

On comprend de même que, si l'on remplace le gaz inerte par un courant de celui qui peut provenir de la destruction du composé considéré, ce courant ayant pour premier effet d'établir au-dessus du composé une tension de l'élément qui s'en échappe, supérieure à sa tension de dissociation à la température de l'expérience, un état d'équilibre stable résulte de ce fait même, et la décomposition ne peut plus avoir lieu. Ici encore, le phénomène de décomposition chimique est de tous points comparable à celui de la vaporisation d'un liquide; celle-ci s'arrête dès que la vapeur formée atteint sa tension maximum à la température actuelle, et l'équilibre est établi; mais si l'on vient à rompre cet équilibre en faisant le vide à la surface du liquide ou en y faisant passer un courant d'un gaz qui entraîne la vapeur avec lui, le liquide émettra constamment des vapeurs nouvelles tant que l'espace qui leur est offert n'en sera pas saturé; en les enlevant au fur et à mesure de leur production, par le moyen du vide ou d'un courant permanent de gaz, on arrivera à effectuer la vaporisation totale du liquide, comme on obtenait la décomposition complète du composé. Un courant de la vapeur du liquide, pris sous une pression supérieure à la tension maximum qu'elle exerce dans les conditions de l'expérience, ne produit d'ailleurs aucun effet, ce qui complète l'analogie entre les deux ordres de phénomènes.

Décompositions ou changements d'état effectués sous l'influence des corps poreux. — L'eau oxygénée se décompose de la même manière; elle laisse dégager son oxygène sous l'action du vide, d'un courant de gaz inerte, ou, ce qui revient au même, en présence d'une atmosphère illimitée de ce gaz. Si on y laisse tomber un corps poreux, tel que de la mousse de platine, du bioxyde de manganèse, etc., elle se décomposera brusquement avec effervescence d'oxygène, et celle-ci sera déterminée par un corps poreux ou pulvérulent quelconque; mais ces mêmes substances, qui provoquent la décomposition du bioxyde d'hydrogène, perdent subitement leur propriété, ce qu'on appelait autrefois leur action de présence, si on les fait bouillir longtemps avec de l'eau; elles la recouvrent après un séjour de quelque temps dans l'atmosphère.

Or, rappelons-nous ce que nous avons dit, soit à propos de l'ébullition des liquides surchauffés, soit au sujet du dégagement de gaz que peuvent fournir les solutions gazeuses sursaturées. Là également les corps poreux, les matières pulvérulentes jouent un rôle actif, et nous avons démontré qu'il est dû uniquement aux gaz, à l'air en particulier que ces corps condensent à leur surface; il en est de même dans les cas qui nous occupent; ces corps, inertes par leur nature, apportent au sein même de l'eau oxygénée, comme de l'eau de Seltz ou d'un liquide surchauffé, une atmosphère d'air qui adhère à leur substance; dans cette atmosphère, la diffusion de l'oxygène de l'eau oxygénée s'effectue à l'intérieur de ce liquide, comme se font la diffusion d'un gaz en solution sursaturée, celle d'une vapeur dans un liquide surchauffé, à l'intérieur des liqueurs correspondantes, ou bien encore comme elle s'effectue naturellement à la surface du bioxyde d'hydrogène, où la décomposition s'opère d'une manière constante par diffusion de l'oxygène dans l'atmosphère. Le phénomène se continuera jusqu'à ce que tout l'air fixé sur le corps poreux ou pulvérulent se soit dégagé et ait été remplacé par de l'oxygène dans l'eau oxygénée, par le gaz dissous dans une solution gazeuse sursaturée, ou par la vapeur qui se forme dans un liquide surchauffé. Lorsque tout cet air aura été entraîné, le corps poreux deviendra complètement inactif, et cela dans les trois circonstances où nous le considérons; il reprendra son activité primitive quand, par un séjour prolongé dans l'atmosphère, il aura repris, à sa surface ou dans ses pores, l'air qui s'y trouvait adhérent au commencement de l'expérience.

Considérons encore le liquide bleu, dissolution peu stable d'acide azoteux, que l'on obtient en faisant couler avec précaution dans de l'eau maintenue à zéro, de l'acide hypoazotique liquide préalablement refroidi. Ce liquide peut être amené à la température de 15 degrés, et être conservé en cet état pendant quinze jours sans qu'il se dégage une seule bulle de gaz, il se diffuse peu à peu dans l'eau qui le surnage. Si l'on introduit alors à sa surface un corps incapable d'agir chimiquement sur lui, et complètement désaéré, tel qu'un fil de platine récemment bouilli dans l'eau distillée, celui-ci n'a sur le liquide aucune action appréciable; mais s'il n'a pas été débarrassé avec soin de l'air adhérent à sa surface, à peine arrivé au contact du liquide bleu, il y produit un dégagement violent de bioxyde d'azote, qui s'arrête tout à coup quand on retire le fil de platine sans laisser de bulle d'air dans le liquide, et qui se reproduit dès qu'on y fait pénétrer un corps quelconque, mis depuis quelque temps en contact avec l'atmosphère. La décom-

position a lieu encore quand, au lieu d'une matière poreuse, on introduit dans le liquide une petite cloche de verre, comme celles qui ont servi à M. Gernez dans ses recherches sur l'ébullition (p. 97). Si l'on a pris la précaution de désaérer la surface extérieure de la cloche, on voit les bulles de bioxyde d'azote se dégager de son intérieur seulement, tout comme cela a lieu quand on opère avec une solution d'ammoniaque.

La dissolution instable d'hypochlorite d'ammoniaque, que l'on obtient par l'action du chlore sur une dissolution étendue de cet alcali, donne lieu, sous l'influence des corps poreux chargés d'air ou désaérés, à des phénomènes tout à fait analogues à ceux que nous a fournis la solution d'acide azoteux; dans ce cas le gaz qui se produit est de l'azote.

MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray ont constaté que le rhodium précipité de ses dissolutions par l'acide formique ou l'alcool, est une poudre très divisée qui décompose l'acide formique en acide carbonique et hydrogène, en même temps qu'il y a un dégagement appréciable de chaleur. Quand la réaction s'affaiblit, il suffit pour rendre à la décomposition son activité primitive, de bien laver le métal et de le dessécher au contact de l'air afin qu'il puisse condenser du gaz à la surface. Le dédoublement de l'acide formique en volumes égaux d'acide carbonique et d'hydrogène est encore, on le voit, tout à fait analogue aux phénomènes d'ébullition qui cessent de se produire quand il n'y a plus dans le liquide, d'air capable de déterminer la formation de bulles de vapeurs; dans la décomposition de cet acide sous l'influence des corps poreux ou pulvérulents, le mélange d'acide carbonique et d'hydrogène se comporte tout à fait comme une vapeur qui tendrait à s'échapper du liquide. Dans ces réactions et dans toutes les autres du même genre que l'on pourrait citer, l'action du corps poreux trouve une explication toute naturelle dans la couche d'air condensée à son intérieur, et sans qu'il soit en aucune façon nécessaire d'avoir recours à une hypothèse.

Toutes ces expériences, outre qu'elles montrent bien le mode d'action des matières poreuses, établissent en outre, de la manière la plus nette, qu'il n'y a aucune différence essentielle entre une dissolution qui possède une tension de vapeur, comme l'eau de Seltz par exemple, et une combinaison qui, comme l'eau oxygénée, présente une tension gazeuse notable, à la température ordinaire; le dégagement de gaz subit dans les deux cas l'influence de l'atmosphère qui entoure les liquides, et quand on introduit à leur intérieur une atmosphère artificielle étrangère, on y provoque par cela même le dégagement du gaz qui se produit naturellement à la surface; on voit donc la dissolution d'une part, la combinaison de l'autre, la vaporisation en troisième lieu, se fondre en un seul et même phénomène dont elles représentent différentes formes. Toute différence essentielle, entre les propriétés physiques et les propriétés chimiques de la matière, disparaît à mesure que les recherches modernes viennent les montrer sous leur jour véritable; les unes et les autres se montrent à nous comme placées sous la domination absolue de la chaleur et par elle des agents mécaniques; la physique, la chimie et la mécanique tendent ainsi de plus en plus à se confondre dans une majestueuse unité.

**Actions catalytiques.**

L'action catalytique des matières poreuses est donc simplement due à l'air qu'elles retiennent; cependant tous les phénomènes dans lesquels s'exerce une action dite de présence, ne reconnaissent pas cette cause; leur explication n'en est pas pour cela plus mystérieuse, comme nous allons le constater en étudiant l'action qu'exercent l'argent et son oxyde sur l'eau oxygénée, action jusqu'en ces derniers temps mal connue, et récemment expliquée par M. Berthelot.

*Action de l'oxyde d'argent sur l'eau oxygénée.* — On admettait que lorsqu'on fait agir l'oxyde d'argent et l'eau oxygénée l'un sur l'autre, ces deux corps se décomposent, qu'il se forme de l'eau et de l'argent métallique, et l'on attribuait cette réaction à quelque force catalytique et inconnue. Mais M. Berthelot a démontré que s'il se forme bien, en effet, de l'argent métallique en poudre impalpable, le volume de l'oxygène dégagé est, contrairement à l'opinion admise avant ses recherches, précisément égal à celui que l'eau oxygénée peut fournir, lorsque la dissolution est suffisamment étendue pour ne pas donner lieu à des élévations locales de température capables de détruire par elles-mêmes l'oxyde d'argent. Il en résulte que la matière insoluble qui reste dans la liqueur, après la décomposition de l'eau oxygénée, doit contenir tout l'oxygène de l'oxyde d'argent primitif, et c'est en effet ce qui a lieu. Seulement la répartition des éléments a été changée sous l'influence du bioxyde d'hydrogène, de telle sorte que cette matière insoluble est un simple mélange dans lequel un tiers de l'argent est à l'état de métal libre, pendant que l'oxygène qui lui était d'abord uni s'est fixé sur le reste de l'oxyde d'argent, en formant un sesquioxyde dont les acides le dégagent :



Cette réaction porte sur tout l'oxyde d'argent employé, tant que son poids est à celui de l'eau oxygénée dans le rapport de leurs équivalents, ou inférieur à cette quantité; s'il y en a davantage, l'excès d'oxyde demeure inaltéré, et dans tous les cas l'eau oxygénée est totalement détruite d'après l'équation :



En partant de ces données expérimentales, M. Berthelot explique de la manière suivante, la décomposition du bioxyde d'hydrogène par l'oxyde d'argent : Ces deux corps forment d'abord un premier composé instable, analogue à la combinaison que donne l'eau oxygénée avec le bioxyde de baryum; ce composé, dont la formule peut être  $\text{Ag}^2\text{O}^3, 3 \text{HO}^2$ , se forme avec séparation d'argent métallique



il se détruit presque aussitôt en sesquioxyde hydraté, eau et oxygène :



Cette réaction est toute semblable à celle que donne le composé de bioxyde de baryum et d'eau oxygénée,  $\text{BaO}^2, \text{HO}^2$ :



les choses en restent là si l'oxyde d'argent est en excès, mais si c'est au contraire l'eau oxygénée, l'action se renouvelle, le sesquioxyde reformant avec elle le composé  $\text{Ag}^3\text{O}^3 \text{ 3 HO}^2$ , qui se décompose encore, et ainsi de suite jusqu'à destruction complète de l'eau oxygénée.

*Action de l'argent métallique sur l'eau oxygénée.* — La décomposition de l'eau oxygénée par l'argent métallique n'est, pas plus que celle qui précède, le résultat d'une action catalytique. Cette réaction est vive surtout avec l'argent très divisé, tel que celui qui provient de la réduction de l'oxyde par l'eau oxygénée, et M. Berthelot a constaté que, dans la réaction, l'argent est partiellement oxydé. Ce métal pur agissant sur du bioxyde d'hydrogène qu'il décompose avec effervescence, abandonne, en effet, ensuite une quantité notable d'oxyde à de l'acide sulfurique étendu. Dès lors, on est autorisé à attribuer l'action de l'argent métallique à la formation du sesquioxyde d'argent, jouant encore le rôle d'intermédiaire continu dans la décomposition de l'eau oxygénée. Ces prétendues actions de présence sont donc en réalité dues à un cycle régulier de métamorphoses.

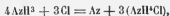
#### Influence des actions mécaniques.

Des actions chimiques peuvent être déterminées dans certaines circonstances, par un choc: telles sont les détonations de la dynamite, du fulminate de mercure, des mélanges fulminants de chlorate de potasse avec du sulfure d'antimoine ou du soufre, etc. Certaines explosions par influence du fulmicoton ou de la dynamite peuvent aussi trouver une explication dans l'effet direct d'un choc, propagé par un milieu gazeux à de courtes distances. Tout choc correspond en effet à une destruction de mouvement, ou plutôt à une transformation de ce mouvement en chaleur, et celle-ci peut produire une élévation de température locale suffisante pour provoquer une réaction qui, une fois commencée, se continue par le seul effet du dégagement de chaleur qu'elle accompagne.

*Décomposition de l'acide azoteux.* — On obtient des résultats très remarquables à l'aide de vibrations sonores communiquées à des liqueurs qui sont dans un état très instable d'équilibre. Considérons, par exemple, un tube de verre de 1 mètre de long sur 6 millimètres de diamètre, rempli du liquide bleu dont nous avons déjà parlé, et qui renferme de l'acide azoteux (p. 438). Ce tube, préparé avec des précautions convenables, peut être maintenu pendant plusieurs jours à une température supérieure à zéro, même à  $+20$  degrés, sans que le liquide contenu se décompose; mais M. Gernez a montré que si, en frottant énergiquement la partie inférieure du tube, on le fait vibrer longitudinalement de telle façon qu'il rende un son intense, le liquide se décompose, et est instantanément projeté à plusieurs mètres, avec tous les caractères d'une

explosion. Le dédoublement de l'acide azoteux en acide azotique et bioxyde d'azote s'effectue simultanément sur les nombreuses surfaces libres que forme la division du liquide, provoquée par les vibrations; comme, de plus, il résulte des déterminations de M. Berthelot, que l'acide azoteux se décompose avec dégagement de chaleur, l'élévation brusque de température qui résulte de cette décomposition contribue encore à faciliter le phénomène.

*Décomposition de l'hypochlorite d'ammoniaque.* — Il se produit quelque chose d'analogue quand on remplace le liquide azoteux par la dissolution instable d'hypochlorite alcalin, que l'on obtient en faisant agir le chlore sur de l'ammoniaque étendue. M. Berthelot a montré qu'au lieu d'obtenir de l'azote, conformément à l'équation :



il se forme des quantités notables d'hypochlorite d'ammoniaque, et peut-être des bases chlorosubstituées, intermédiaires entre l'ammoniaque et le chlorure d'azote. On obtient ainsi des liqueurs très instables qui dégagent continuellement de l'azote; il suffit de les transvaser, de les agiter avec une baguette de verre, pour y déterminer un dégagement de gaz; avec cette liqueur, comme avec la précédente, on observe une décomposition immédiate, sous l'influence de vibrations longitudinales du tube qui la contient.

*Expériences de M. Berthelot.* — Toutefois, les vibrations de la matière pesante n'ont pas l'efficacité de celles de la matière éthérée. M. Berthelot l'a démontré en faisant vibrer des substances décomposables avec dégagement de chaleur, de manière à réduire le rôle du mouvement vibratoire à celui de simple agent provocateur de la réaction, sans l'obliger à en effectuer le travail total; il a opéré également sur des corps instables, à l'état de décomposition continue qu'il s'agissait seulement d'accélérer. En produisant dans ces diverses substances des mouvements vibratoires donnant depuis 100 jusqu'à 7200 vibrations simples par seconde, M. Berthelot a constaté que l'ozone et l'hydrogène arsénié, quoique capables de se décomposer spontanément d'une manière lente et continue, n'ont éprouvé aucune accélération dans leur décomposition sous l'influence des mouvements vibratoires; il en est de même avec l'eau oxygénée et l'acide persulfurique. Ces liquides ne se comportent donc pas comme de simples dissolutions sursaturées d'oxygène, que l'agitation et surtout le mouvement vibratoire ramènent promptement à l'état normal.

Il résulte de ces expériences que la matière est stable sous l'influence des vibrations sonores, tandis qu'elle se transforme sous l'influence des vibrations éthérées; ce résultat se comprend avec facilité si l'on considère que les vibrations sonores les plus aiguës sont incomparablement plus lentes que celles qui produisent les mouvements calorifique ou lumineux.

*Vitesse avec laquelle se propage la combustion d'un mélange gazeux.* — Au nombre des phénomènes mécaniques qui influent sur les actions chimi-

ques, on doit placer encore la vitesse avec laquelle se propage la combustion dans un mélange gazeux, vitesse qui, variant beaucoup avec les circonstances de l'expérience, en modifie souvent d'une façon profonde les résultats.

Expériences de M. H. Sainte-Claire Deville. — M. H. Sainte-Claire Deville a indiqué un moyen bien simple, sinon d'évaluer rigoureusement la vitesse avec laquelle se propage l'inflammation des mélanges explosifs, au moins d'en déterminer une limite inférieure. Il suffit pour cela de faire brûler le mélange à l'extrémité d'un chalumeau, et de diminuer peu à peu la pression, c'est-à-dire la vitesse d'écoulement du gaz par l'orifice de sortie, jusqu'à ce qu'une explosion se produise dans les tubes de caoutchouc qui l'amènent. En mesurant le débit de gaz au moment où l'explosion se fait entendre, on obtient une limite de la vitesse avec laquelle l'inflammation se propage, limite inférieure, parce que le refroidissement dû aux parois des tubes contribue certainement à ralentir l'inflammation. Ainsi, tandis que le mélange d'oxygène et d'oxyde de carbone brûle assez lentement pour qu'on puisse mesurer la vitesse avec laquelle la flamme se propage dans le tube qui le renferme, on observe que le mélange d'oxygène et d'hydrogène brûle au contraire avec une excessive rapidité.

Expériences de MM. Schloësing et de Mondésir. — La vitesse de combustion varie, du reste, suivant la manière dont la combinaison s'opère. MM. Schloësing et de Mondésir ont constaté qu'elle est plus grande, quand on enflamme le mélange détonant à l'aide d'une étincelle jaillissant au bas du tube, que lorsque celle-ci éclate à la partie supérieure; il en est encore de même quand, par un moyen quelconque, on détermine un mouvement au sein de la masse gazeuse lorsqu'on en provoque l'inflammation. Il arrive même que tel mélange, combustible quand on l'allume par en bas, ne pourrait pas brûler sous l'action d'une étincelle éclatant à la partie supérieure : c'est ainsi qu'on ne peut allumer par le haut, des mélanges d'oxygène et d'hydrogène, s'ils ne contiennent pas plus de 8 centièmes de ce dernier gaz, tandis que l'inflammation déterminée par en bas se transmet à toute la colonne, dès que la quantité d'hydrogène dépasse 6 centièmes du volume total.

Des mélanges de 1 volume d'hydrogène avec 8 ou 10 d'oxygène détonent en partie seulement, ou pas du tout, sous l'influence d'une seule étincelle éclatant à la partie supérieure de l'endiomètre; le résultat dépend de la longueur de la colonne gazeuse, de la pression du gaz et du diamètre du tube.

Expériences de M. Neyreneuf. — Quand la combinaison est incomplète on constate que la proportion d'hydrogène brûlé est le quart, la moitié, ou les trois quarts de la quantité totale. Cela tient à ce que la colonne qui brûle vibre et se divise par des nœuds situés à la moitié ou au quart, et au delà desquels la combustion ne se propage pas; on trouve que l'eau fournie ne se dépose que dans la portion du tube où la combustion a eu lieu. M. Neyreneuf a démontré l'existence des nœuds de vibration accompagnés de centres de chaleur maximum ou minimum, en faisant brûler dans un long tube fermé par un bout et

enduit intérieurement d'une couche mince de paraffine, un mélange d'hydrogène et d'air. Il se forme des anneaux réguliers et serrés correspondant aux points où la paraffine a fondu, et ils sont séparés par des anneaux analogues où la fusion de cette substance n'a pu avoir lieu.

Expériences de M. Schutzenberger. — M. Schutzenberger a étudié la propagation de la combustion dans des eudiomètres de 76 centimètres de longueur plongés dans une cuve profonde et fermés par un mécanisme analogue à celui de l'absorptiomètre de M. Bunsen (p. 139); l'étincelle jaillissait entre deux fils de platine soudés à la partie supérieure du tube; ce savant est arrivé aux résultats qui suivent :

Pour une pression constante, on constate que la combustion se propage soit dans toute la colonne, soit seulement jusqu'aux trois quarts, à moitié ou au quart, tant que cette colonne n'atteint pas une longueur maximum à partir de laquelle la combustion ne se propage plus; à chaque valeur de la pression correspond une longueur limite que la colonne de gaz ne peut atteindre sans empêcher complètement la propagation de la combustion. En prenant ces longueurs limites comme ordonnées, et pour abscisses les pressions correspondantes, on obtient une courbe telle qu'en opérant avec un eudiomètre de 76 centimètres, dans lequel on fait varier simultanément la longueur de la colonne de gaz et sa pression, la propagation de la combustion aura lieu dans toutes les colonnes inférieures aux ordonnées de cette courbe pour les pressions correspondantes. La ligne des longueurs effectives est une droite inclinée à 45 degrés sur l'axe des pressions et coupe la courbe en deux points entre lesquels la combustion peut se propager, tandis qu'au dehors et au-dessous l'étincelle est sans effet. Ces deux points entre lesquels doit s'arrêter le niveau inférieur du mercure pour qu'il y ait détonation, se rapprochent si l'eudiomètre dépasse 76 centimètres; en effet, l'allongement du tube déplace parallèlement à elle-même la droite des longueurs effectives sans déplacer la courbe des longueurs limites; la droite qui coupe la courbe finira par lui devenir tangente et ensuite ne la coupera plus. Pour un eudiomètre de longueur convenable il n'y aura donc plus qu'une seule dimension de la colonne gazeuse dans laquelle la combustion pourra se propager, et pour un tube plus long encore la combustion ne pourra plus être provoquée par l'étincelle, quelle que soit la position occupée par le niveau inférieur du mercure.

La température ambiante et le diamètre du tube n'exercent qu'une influence secondaire sur le phénomène, en modifiant légèrement la courbe des longueurs limites, et par suite la position de ses points de rencontre avec la droite des longueurs effectives.

On voit donc que la vitesse avec laquelle l'inflammation d'un mélange gazeux déterminé se propage, varie avec les conditions de l'allumage, avec l'état de repos ou de mouvement, et même avec les dimensions de la colonne de gaz; on ne peut donc déterminer cette vitesse que dans des conditions particulières, mais elle est indispensable à connaître quand on veut se rendre compte de ce qui se passe dans les appareils où l'on utilise la combustion des mélanges gazeux. Il est certain, par exemple, que suivant le rapport qui existera entre



la vitesse du mélange sortant par l'orifice d'écoulement du gaz, et la vitesse suivant laquelle la combustion se propage d'une tranche gazeuse à la tranche voisine, la flamme que l'on obtiendra présentera un aspect et des propriétés tout à fait différents.

#### État naissant.

On a souvent invoqué, pour expliquer des phénomènes qui se passent au sein de dissolutions, des échanges d'éléments s'effectuant entre des matières dissoutes, des combinaisons de gaz qui, ne se faisant pas quand on mélange directement les éléments gazeux, s'effectuent quand ceux-ci se dégagent d'une dissolution, etc., un prétendu état naissant qu'acquerraient les corps au moment où ils sortent de leurs combinaisons, et dans lequel ils posséderaient certaines propriétés exceptionnelles qui ne dureraient qu'un temps très court, et que ne présenteraient plus les corps devenus libres; cet état, tout différent d'ailleurs des états isomériques bien constatés, n'est encore rien autre qu'une hypothèse sans raison d'être, qu'une cause occulte à rejeter; il est facile en effet d'expliquer sans elle les phénomènes dans lesquels on la fait intervenir mal à propos.

*Action de l'hydrogène sur l'acide azotique.* — Presque toutes les actions hydrogénantes ont été expliquées par l'état naissant de l'hydrogène; on sait, par exemple, que, si dans un flacon qui sert à en préparer avec le zinc et l'acide sulfurique étendu, on introduit de l'acide azotique, le courant de gaz cesse de se produire; mais il se forme de l'ammoniaque dans la liqueur. On a expliqué le fait en admettant que, tandis que l'hydrogène ne réduit pas l'acide azotique à la température de cette expérience, l'hydrogène naissant est capable de produire cette réduction; que, de plus, la formation de l'ammoniaque, c'est-à-dire l'union de l'azote et de l'hydrogène, est due à ce que tous deux se rencontrent à l'état naissant. La vérité est bien plus simple, et le phénomène est déterminé par ce fait, qu'il y a dégagement de chaleur à la fois dans l'oxydation du zinc et dans la réduction de l'acide azotique; si l'on considère la réaction représentée par la formule :



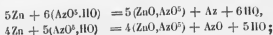
La quantité de chaleur dégagée par la formation et la dissolution des corps qui se trouvent au second membre de l'équation surpasse de 370 calories celle qui accompagne la formation et la dissolution de ceux qui figurent au premier; la réaction s'effectuera donc en vertu du principe du travail maximum, sans faire intervenir aucun état particulier des corps qui réagissent.

*Expériences de M. H. Sainte-Claire Deville.* — Action du zinc sur l'acide azotique. — Il en est de même dans l'action que le zinc exerce sur l'acide azotique où l'on trouve toujours dans la liqueur une certaine quantité d'azotate d'ammoniaque. Or, si l'acide azotique est étendu, on admet qu'il se dégage de l'hydrogène et que celui-ci à l'état naissant réduit une partie de l'acide azotique et le transforme en ammoniaque, tout comme dans l'expérience précé-

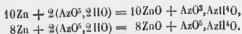
demment citée. Si l'acide est concentré, le zinc s'oxyde à ses dépens en donnant de l'azotate de zinc, de l'azote et des oxydes de l'azote. Dans un acide moyennement concentré, les deux actions auraient lieu à la fois avec formation d'hydrogène et d'azote, qui, se rencontrant à l'état naissant dans la liqueur, s'uniraient en formant de l'ammoniaque.

M. H. Sainte-Claire Deville a étudié cette réaction avec détails et a démontré que l'hypothèse de l'état naissant est absolument inutile.

Il commence par établir que jamais, dans aucune circonstance de température ou de concentration, l'acide azotique au contact du zinc ne dégage d'hydrogène. Pour cela, il met en contact, à l'abri de l'air, du zinc et de l'acide azotique dissous dans de l'eau bouillie et refroidie dans un courant d'acide carbonique. En opérant avec des liqueurs dont on fait varier la composition et la température, on observe que les gaz formés qui se dissolvent en partie dans le liquide et qu'on en extrait en le faisant bouillir, sont tantôt du protoxyde d'azote, tantôt des mélanges de ce gaz avec de l'azote ou du bioxyde d'azote, et dont les proportions varient avec les conditions de l'expérience. On trouve toujours, une fois la réaction terminée, que les dissolutions renferment de l'azotate et de l'azotite d'ammoniaque, mais jamais on ne constate la présence de l'hydrogène dans les produits gazeux. Son intervention est absolument inutile, du reste, pour rendre compte des produits de la réaction; en effet, le dégagement de l'azote et celui du protoxyde d'azote s'expliquent par les formules suivantes :



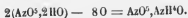
la formation du nitrate et de l'azotite d'ammoniaque par celles-ci :



On voit que, sans faire aucune hypothèse, les sels ammoniacaux résultent normalement de la désoxydation partielle de l'acide azotique bihydraté, désoxydation effectuée par le zinc; on a en effet :



et



De plus, la quantité d'ammoniaque qui prend naissance dans ces différentes réactions, est absolument indépendante du degré de concentration de l'acide. M. H. Sainte-Claire Deville a examiné des liqueurs contenant par litre depuis 2 jusqu'à 20 millièmes d'acide azotique anhydre, il a trouvé 0<sup>re</sup>,825 d'ammoniaque dans un litre de la plus étendue, 0,826 dans la plus concentrée. On voit donc bien que l'explication de tout ce qui se passe dans ces circonstances est tout à fait exempte de considérations relatives à un état naissant de l'azote, et à plus forte raison de l'hydrogène, ce dernier gaz ne se produisant même pas dans la réaction.

Action du zinc sur des mélanges d'acides. — De simples actions mécaniques elles-mêmes peuvent être avantageusement substituées à l'hypothèse de l'état naissant, dans l'explication de certains phénomènes. Si nous considérons, par exemple quelle est l'action d'un mélange d'acides azotique et sulfurique sur le zinc, M. H. Sainte-Claire Deville a trouvé qu'il se dégage des mélanges d'oxydes d'azote et d'hydrogène, dans lesquels la quantité de ce dernier gaz décroît régulièrement à mesure que la proportion d'acide azotique augmente dans la liqueur acide; il en conclut que les deux acides agissent indépendamment l'un de l'autre, et comme si chacun d'eux se trouvait seul; or, si l'acide azotique domine, il se forme autour du zinc une dissolution saline dans laquelle se trouvent du sulfate et du nitrate de zinc, mais surtout de ce dernier sel; l'acide sulfurique libre, avant d'arriver au contact du zinc, rencontre cette couche saline, et, décomposant le nitrate, régénère de l'acide azotique qui dissout de nouveau le métal, tandis que lui se transforme en sulfate par simple voie de double décomposition; l'acide sulfurique n'arrivant jamais au contact du métal ne donnera pas d'hydrogène; ce qui explique, sans recourir à aucune hypothèse, la disparition de ce gaz.

Un mélange d'acides chlorhydrique et nitrique agit encore sur le zinc comme si les deux acides étaient isolés, et non pas comme s'ils formaient de l'eau régale qui détruirait l'ammoniaque. On voit l'hydrogène diminuer peu à peu à mesure que la quantité d'acide nitrique augmente; mais comme l'acide sulfurique dissout le zinc moins rapidement que l'acide chlorhydrique, il en résulte que pour annuler complètement l'action d'un équivalent d'acide sulfurique, pour arrêter tout à fait la production de gaz hydrogène, il suffit de 0,29 équivalents d'acide nitrique, tandis qu'il en faut plus du double, 0,67 équivalents, pour neutraliser l'action d'un équivalent d'acide chlorhydrique.

Enfin, l'acide sulfurique décompose très aisément le nitrate de zinc, tandis que l'acide chlorhydrique ne le détruit que très lentement et à l'ébullition; si donc, on suppose qu'il existe autour du zinc une couche de nitrate, l'acide chlorhydrique la traversera bien plus facilement que l'acide sulfurique; il pourra la pénétrer sans décomposer ce nitrate, arriver jusqu'au métal et dégager de l'hydrogène.

On le voit, dans ces réactions, tout se trouve rapporté à de simples effets mécaniques, sans qu'il y ait lieu de faire intervenir l'hypothèse d'un état naissant des corps.

*Expériences de M. Berthelot.* — Formation de l'acide hypochloreux. — L'acide hypochloreux ne se forme pas par l'union directe du chlore et de l'oxygène, mais il prend naissance quand on fait agir sur de l'oxyde de mercure le premier de ces deux gaz; or, il se produit en même temps du chlorure de mercure; la réaction totale entre le chlore sec et l'oxyde de mercure sec dégage 8 cal., 3, c'est donc le travail accompli par la formation du chlorure de mercure qui concourt à la combinaison du chlore avec l'oxygène, et la production de l'acide hypochloreux n'est pas due à quelque propriété spéciale de l'oxygène naissant.

Production de l'acide formique. — L'oxyde de carbone en présence de la

potasse donne, comme l'a établi M. Berthelot, du formiate de potasse. Or, l'oxyde de carbone, très peu soluble dans la dissolution alcaline s'y dissout cependant en petite quantité, et se répandant à l'intérieur d'un grand volume de liquide, absorbe un certain nombre de calories, qui lui donnent la chaleur nécessaire pour permettre sa combinaison directe avec les éléments de la potasse; c'est dans cette réaction que se fixe la chaleur sans laquelle l'acide formique ne peut exister. On voit qu'il n'est pas besoin d'invoquer un état naissant particulier pour expliquer le phénomène; la combinaison est due à la fixation d'une certaine quantité de chaleur latente ou de force vive au milieu de la dissolution employée, chaleur qui deviendra sensible lorsqu'on décomposera l'acide formique par la mousse de platine, ou qu'on le brûlera dans l'oxygène.

*Propriétés des amalgames alcalins.* — L'amalgame d'ammonium, agité avec une lame de fer, de platine ou d'aluminium, donne de l'hydrogène et un amalgame métallique; il en est de même avec l'amalgame de sodium; mais ici il faut agir en présence de l'eau. On a représenté l'amalgamation comme ne pouvant s'effectuer que sous l'influence de l'hydrogène naissant; or, M. Berthelot a démontré que, dans les réactions hydrogénantes, les amalgames alcalins dégagent toujours plus de chaleur que ne ferait l'hydrogène libre; c'est à l'excès de chaleur qu'ils peuvent donner, lors de leur décomposition, qu'il faut attribuer l'amalgamation, ainsi que la possibilité de certains autres phénomènes, et en particulier celle des réactions hydrogénantes qui s'effectuent sous leur influence.

Il est donc facile de comprendre ce qui se passe dans ces réactions sans faire intervenir aucune hypothèse; il en est de même dans toutes les circonstances, et quand de simples effets mécaniques ne donnent pas immédiatement, l'explication des faits accomplis sous l'influence d'un prétendu état particulier de la matière, on la trouve toujours dans l'application du théorème du travail maximum.

#### **Action des masses.**

L'idée que certaines réactions peuvent dépendre de la masse des corps mis en présence, a été exprimée d'une manière assez obscure par Berthollet, pour expliquer quelques phénomènes dans lesquels il croyait voir l'influence de la quantité plus ou moins grande de matière pondérable mise en jeu.

*Action de l'hydrogène sulfuré par les carbonates et action inverse.* — Si, par exemple, on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution de carbonate de potasse, il s'y dissout d'abord, et les choses en restent à si l'on arrête le courant de gaz; mais si l'on continue à le faire passer, au bout d'un certain temps le carbonate sera transformé en sulfure; une grande quantité d'acide sulfhydrique paraît donc apte à produire par sa masse un phénomène qu'une faible proportion du même gaz est impuissante à déterminer. Or, si l'on analyse attentivement ce qui se passe, on voit que l'acide sulfhydrique, qui se dissout d'abord dans la liqueur, forme ensuite au-dessus d'elle une atmosphère plus ou moins pure dans laquelle l'acide carbonique peut se diffuser. Tout a

done lieu comme si l'on était en présence d'un acide volatil, l'acide carbonique, et d'un acide fixe, l'acide sulfhydrique, qui ne peut se diffuser dans une atmosphère qu'il constitue; l'acide carbonique sera donc déplacé comme étant volatil, et, avec d'autant plus d'énergie que l'hydrogène sulfuré sera plus pur au-dessus de la liqueur, c'est-à-dire que le courant aura été plus longtemps continué. Pour la même raison, l'acide carbonique, traversant une dissolution de monosulfure de potassium, la décompose à la longue, et l'explication de ce double phénomène n'exige en rien l'intervention d'une mystérieuse action de masse (voy. p. 437).

*Action de l'eau sur le fer. Expériences de M. H. Sainte-Claire Deville.* — La décomposition de la vapeur d'eau par le fer, et l'action inverse, ont été étudiées par M. H. Sainte-Claire Deville, précisément dans le but de montrer que les réactions qui se produisent entre ces deux corps, dépendent de toute autre chose que de la masse des deux éléments qui se trouvent mis en présence. Considérons d'abord la décomposition de l'eau par le fer.

Si l'on soumet un poids quelconque de fer pur à l'action d'une quantité limitée de vapeur d'eau, le métal est oxydé et l'eau décomposée, jusqu'à ce que la tension de l'hydrogène qui se dégage ait acquis une certaine valeur, qui demeure rigoureusement constante tant que la température ne varie pas. Cette tension peut, selon la température, être petite ou grande, mais elle est absolument indépendante de la quantité de fer mise en réaction; ce dernier se comporte ici comme s'il était capable d'émettre une vapeur soumise aux lois de l'hygrométrie, vapeur qui serait de l'hydrogène; on n'a donc aucune action de masse à faire intervenir.

Si, quand la tension maximum que l'hydrogène peut prendre à une température donnée est atteinte, on enlève une partie du gaz, la pression se rétablit bientôt dans sa valeur primitive, grâce à une décomposition nouvelle de l'eau par le fer. Si, au contraire, on introduit de l'hydrogène de manière à dépasser la valeur de la pression qui correspond à l'état d'équilibre, cet hydrogène réduit une partie de l'oxyde de fer existant, de manière à ramener la pression de l'hydrogène libre toujours à la même valeur; il se comporte comme une vapeur qui, à une température déterminée, se formerait ou se condenserait, selon que sa pression serait inférieure ou supérieure à sa tension maximum dans les conditions de l'expérience.

Quand de la vapeur d'eau, prise sous une tension déterminée, est mise en contact avec un excès de fer métallique à une température constante, et que l'équilibre est atteint après formation d'une certaine quantité d'oxyde de fer et d'hydrogène, on peut modifier, d'une manière quelconque, la température de l'espace contenant l'hydrogène mêlé de vapeur d'eau, sans que la pression dans cet espace varie en quoi que ce soit, à la condition, bien entendu, qu'on ne déterminera aucune condensation d'eau. Nous retrouvons ici les lois de la dissociation, aussi bien que celles de la formation et de la condensation des vapeurs.

Reprenons notre expérience en maintenant constante, cette fois, non plus la température du fer, mais la tension de la vapeur d'eau employée. M. H. Sainte-

Claire Deville a trouvé que, dans ce cas, plus la température est élevée, moins il y a d'eau décomposée. Voici en effet les nombres que ce savant a obtenus :

Température du fer.	Température de l'eau.	Tension de la vapeur d'eau ( <i>e</i> ).	Tension de l'hydrogène sec ( <i>h</i> ).
—	—	—	—
Degrés.	Degrés.	Millim.	Millim.
150	0	4,6	indéterminée
200	»	»	95,9
265	»	»	64,2
360	»	»	40,4
440	»	»	25,8
860	»	»	12,8
1040	»	»	9,2
1600	»	»	5,1

Si l'on augmente la pression de la vapeur d'eau tout en la laissant inférieure à la tension maximum de l'eau pure à la température de l'expérience, on voit qu'il n'y a aucune proportionnalité entre la tension de l'hydrogène libre et la tension correspondante de la vapeur pour une température déterminée du fer. M. H. Sainte-Claire Deville a trouvé en effet :

Température du fer.	Température de l'eau ( <i>t</i> ).	Tension de la vapeur d'eau ( <i>e</i> <sub>1</sub> ).	Tension de l'hydrogène sec ( <i>h</i> <sub>1</sub> ).
—	—	—	—
Degrés.	Degrés.	Millim.	Millim.
200	10,8	9,7	195,3
360	10,6	9,5	76,3
440	11,5	10,1	57,9
860	15,4	13,0	23,9
1040	15,0	12,7	19,1
1600	19,0	16,3	11,7

Pour savoir si les tensions *h*, *h*<sub>1</sub> de l'hydrogène à zéro et à *t*°, sont proportionnelles aux tensions *e*, *e*<sub>1</sub> de l'eau à zéro et à *t*, il suffit de comparer les nombres obtenus pour ces mêmes températures avec les valeurs de la fraction

$\frac{e_1}{e} \cdot h$ . On trouve :

Température du fer.	Tension de l'hydrogène sec aux températures <i>t</i> .	Tension calculée par la formule $\frac{e_1}{e} \cdot h$	Accroissement relatif des tensions $\frac{h_1 - h}{e_1 - e}$
—	—	—	—
Degrés.	Millim.	Millim.	Millim.
200	195,5	214,8	29,75
360	76,3	83,4	7,33
440	57,9	56,6	5,83
880	23,9	36,8	1,32
1040	10,1	25,4	1,23
1600	16,3	35,1	0,56

Les chiffres de la deuxième et de la troisième colonne absolument différents entre eux, montrent bien qu'il n'y a aucune proportionnalité entre les tensions de l'hydrogène et les tensions correspondantes de la vapeur d'eau, quand la température du fer reste constante.

Or, comme les masses d'hydrogène et d'eau sont proportionnelles à leurs forces élastiques respectives, il s'ensuit que la loi des masses, qui voudrait une proportionnalité entre les poids des matières gazeuses réagissantes, et les effets produits, est en défaut, ou plutôt que cette loi hypothétique n'a aucune existence réelle. La quatrième colonne du dernier tableau montre que non seulement l'eau est décomposée par le fer, plus incomplètement à haute qu'à basse température, mais qu'en outre c'est à la température la plus basse que la tension de l'hydrogène s'accroît le plus vite, quand on augmente celle de la vapeur d'eau.

Si nous renversons l'expérience, et que nous passions de l'action excrécée par une grande quantité de fer sur une faible quantité d'eau, à celle d'une petite quantité d'hydrogène sur une grande masse d'oxyde de fer, les lois qui président au dégagement de l'hydrogène ou à sa disparition en devenant vapeur d'eau, sont, dans les deux cas, absolument les mêmes; elles comportent des constantes identiques, quand les températures auxquelles on opère sont égales.

Au résumé, d'une part, la tension de l'hydrogène, qui prend naissance au contact du fer et de la vapeur d'eau, va en croissant d'une manière continue quand on fait varier d'une manière progressive la tension de la vapeur d'eau, sans faire varier la température du fer; d'autre part, la pression de l'hydrogène, qui fait équilibre à une certaine tension invariable de vapeur d'eau, décroît d'une manière continue quand la température du fer s'élève progressivement.

Les mêmes lois, absolument, s'observent dans le phénomène inverse, réduction de l'oxyde de fer par l'hydrogène; et, comme on le voit, toute action de masse est parfaitement étrangère à la réaction.

D'une manière générale, les réactions, dans lesquelles la masse d'un des deux corps semble à priori jouer un certain rôle, sont limitées, ou par des tensions de dissociation, ou par des actions inverses; les différentes phases de ces dernières peuvent être analysées et prévues à l'aide des phénomènes thermiques qui les accompagnent, et en appliquant le théorème du travail maximum; je renverrai le lecteur pour l'étude détaillée de ce sujet au bel ouvrage de M. Berthelot, *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, en particulier au livre V, où les différentes questions de statique chimique sont successivement examinées.

---

Ainsi, l'étude approfondie de la combinaison, des circonstances dans lesquelles elle s'effectue, des divers phénomènes qui l'accompagnent, nous montre que toutes ces forces inconnues, toutes ces causes occultes, que l'on croyait présider aux phénomènes naturels, ne sont que des hypothèses inventées pour expliquer des réactions dont l'étude était imparfaite; à mesure que les découvertes récentes viennent montrer les faits sous leur véritable jour et nous révéler les liens qui les rattachent les uns aux autres, les explications mystérieuses s'évanouissent devant les grandes lois de la nature. En même temps que nous comprenons mieux leur véritable caractère, les lois très simples qui étaient censées résumer des faits d'un certain ordre, dans un énoncé trop rigoureux, disparaissent elles-mêmes en tant qu'expressions mathématiques; enfin les barrières factices, qui

semblaient séparer l'une de l'autre les diverses branches de la science, tombent elles-mêmes tour à tour. De même que nous ne pouvons trouver aucune limite de séparation entre les trois états des corps, et qu'ils se montrent à notre esprit comme des formes largement séparées d'une même condition de la matière, entre lesquelles tous les intermédiaires sont possibles, de même toute distinction tranchée entre les phénomènes physiques et les phénomènes chimiques a cessé d'exister; les uns et les autres obéissent à des lois analogues et le plus souvent identiques; deux composés chimiques ne sont, après tout, que deux formes de la même matière, différant seulement entre elles par la nature du mouvement qui anime leurs parties constituantes élémentaires; la combinaison n'est autre chose qu'un changement d'état, et, en définitive, il est impossible de dire où s'arrête la physique, où commence la chimie. En dernière analyse, les modifications diverses, dont la matière est le siège, se rattachent toutes à des mouvements particuliers des derniers éléments de cette matière, sous sa forme pondérable, ou dans la condition de substance éthérée; aussi les différentes branches de la science ne peuvent-elles plus aujourd'hui être étudiées d'une manière indépendante; chacune d'elles se réserve bien, en vérité, l'examen particulier de phénomènes d'un certain ordre, mais, quand elles s'efforcent d'atteindre leur fin, c'est-à-dire de connaître les causes de ces phénomènes, toutes se rapprochent insensiblement. Chacune a besoin du secours des autres lorsqu'il s'agit de pénétrer le secret de la nature intime de cette matière qui de partout nous environne, et, pour arriver à cette connaissance, but suprême de leurs efforts, il n'est pas trop du concours de toutes leurs forces, de la concentration de toutes leurs lumières.

## BIBLIOGRAPHIE

- AZAÏS. — De l'affinité ou puissance de combinaison. *Comptes rendus*, XI, 226.
- BABINET. — Moyen de mesurer plusieurs actions chimiques. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], XXXVII, 183.
- BÉKÉTOFF. — Action de l'hydrogène à différentes pressions sur quelques solutions métalliques. — *Comptes rendus*, XLVIII, 448. *Bulletin de la Société chimique de Paris*, 1858, 14.
- BERT (P.). — Recherches expérimentales sur l'influence que les changements dans la pression barométrique, exercent sur les phénomènes de la vie. *Comptes rendus*, LXXIII, 213-503; LXXIV, 617; LXXV, 29, 88, 491, 543; LXXVI, 413, 578-1493.
- BERTHELOT. — Recherches sur l'affinité. *Comptes rendus*, LVI, 431, 1168.
- Changements de volume et de pression produits par la combinaison chimique. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XXII, 134.
- Rôle de la pression dans les phénomènes chimiques. *Comptes rendus*, LXXXV, 1017; LXVIII, 536, 780, 810.
- *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie.*
- Sur les affinités relatives et les déplacements réciproques de l'oxygène et des éléments halogènes. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], XV, 185.
- Sur les amalgames alcalins et l'état naissant. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 1108.
- Théorie générale des réactions autrefois attribuées à l'état naissant. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XVIII, 15-61.
- Stabilité chimique de la matière en vibration sonore. *Comptes rendus*, XC, 487.
- Sur la chaleur de formation de l'ammoniaque. *Comptes rendus*, LXXXIX, 880.
- Action de l'eau oxygénée sur l'oxyde d'argent et sur l'argent métallique. *Comptes rendus*, XC, 572.
- BERTHELOT et PÉAN de SAINT-GILLES. — Recherches sur les affinités, formation et décomposi-



- tion des éthers. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], LXV, 385; LXVI, 5; LXVIII, 225. — *Comptes rendus*, LIII, 474; LIV, 1203; LV, 39, 210, 324; LVI, 393, 648.
- BERZELIUS. — Quelques idées sur une force nouvelle agissant dans la combinaison des corps organiques. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], LXI, 147.
- BOESHAAVE. — *Elementa Chemiæ*. Leyde, 1733.
- BOUSSINGAULT. — Recherches sur la végétation. *Comptes rendus*, LX, 872; LXI, 493.
- BUNSEN. — Recherches sur l'affinité chimique. *Ann. der Chemie und Pharm.*, [2], IX, 137 — Études sur l'affinité chimique. *Comptes rendus*, XXXV, 835.
- Recherches sur l'affinité. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XXXVIII, 344; XXXIX, 173.
- BUNSEN et ROSCOE. — Considérations sur l'affinité chimique. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], LV, 361.
- CALLETET. — Influence de l'hydrogène naissant sur l'amalgamation. *Comptes rendus*, XLIV, 1250.
- Influence de la pression sur les phénomènes chimiques. *Comptes rendus*, LXVIII, 395-723.
- Influence de la pression sur la combustion. *Comptes rendus*, LXXX, 487.
- CALVERT (C.). — Oxydations produites par l'oxygène condensé dans le charbon. *Comptes rendus*, LXIV, 1246.
- CHEVREUL. — Remarques sur l'affinité. *Comptes rendus*, LXII, 614-640.
- Sur les phénomènes d'affinité capillaire. *Comptes rendus*, LXIII, 61, 267, 400, 457.
- Action que les corps solides peuvent exercer en conservant leur état, sur un liquide tenant en dissolution un corps solide ou un corps liquide. *Comptes rendus*, XXXVI, 981.
- CORENWINDER. — Nouvelles recherches sur les combinaisons qui s'opèrent à l'aide des corps poreux. *Comptes rendus*, LIII, 140.
- DEBRAY. — Sur une particularité d'une expérience de Gay-Lussac et Thénard. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 1340.
- DESSAIGNES. — Transformation de divers acides organiques due à une action de présence. *Comptes rendus*, XLII, 494.
- DITTE (A.). — Influence des corps poreux et de la pression sur la formation de l'acide sélénhydrique. *Ann. scient. de l'École normale supérieure*, [2], I, 304, 319.
- DUBRUNFAUT. — Recherches sur les actions de présence ou de contact. *Comptes rendus*, LXIX, 1199.
- DUMAS. — Conversion de l'hydrogène sulfuré en acide sulfurique, sous l'influence de corps poreux. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XVIII, 502.
- Remarques sur l'affinité. *Comptes rendus*, LXVII, 597. — *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XV, 70.
- Action exercée par le fer et le charbon au rouge sur l'acide carbonique. *Comptes rendus*, LXXV, 511.
- FAYRE. — Recherches sur l'affinité chimique. *Comptes rendus*, LI, 316.
- Influence de la pression sur les phénomènes physiques ou chimiques. *Comptes rendus*, LI, 827-1029.
- FAYRE et DU QUAYLAR. — Recherches sur l'affinité chimique. *Comptes rendus*, L, 1150.
- GAY-LUSSAC. — Considérations sur les forces chimiques. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], LXX, 407.
- GEOFFROY. Table des affinités. *Mémoires de l'Académie royale des sciences*, 1718, 202.
- GERNEZ. — Sur le dégagement des gaz de leurs solutions sursaturées. *Comptes rendus*, LXII, 883.
- Influence d'un courant de gaz sur la décomposition des corps. *Comptes rendus*, LXIV, 606.
- Analogies que présente le dégagement de gaz d'une solution sursaturée, avec la décomposition de certains corps explosifs. *Comptes rendus*, LXXX, 64.
- GIRARD et DE LAIRE. — Influence de la pression sur les réactions chimiques en vase clos. *Comptes rendus*, LXVIII, 825.
- GMELIN. — Influence de la pression sur les phénomènes physiques et chimiques. *Handbuch der Chemie*, 4<sup>e</sup> édition, I, 126.
- HOUZEAU. — Recherches sur l'oxygène à l'état naissant. *Comptes rendus*, XL, 947; XLIII, 34.
- JOUBERT. — Sur la phosphorescence du phosphore. *Ann. scientifiques de l'École normale supérieure*, [2], 15.
- MALAGUTI. — Action réciproque des sels solubles et des sels insolubles. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], LI, 328.
- MARGUERITTE. — Recherches sur les affinités chimiques. *Comptes rendus*, XXXVIII, 304.
- MATTEUCCI. — De l'adhérence des gaz à la surface des corps solides. *Comptes rendus*, LXIV, 74.
- MAUMENÉ. — Théorie générale de l'exercice de l'affinité. *Comptes rendus*, LIX, 196; LVIII, 1013. — *Ann. de chim. et de phys.*, [4], III, 319.
- MILLON. — Remarques sur quelques dispositions particulières de l'affinité chimique. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XIX, 221.
- MITSCHELICH. — Sur l'affinité chimique. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], IV, 67; VII, 5.

- MITSCHEBLICH. — Sur les réactions chimiques produites par les corps qui n'interviennent que par leur contact. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], VII, 15.
- OGIER. — Sur la combinaison de l'hydrogène phosphoré avec les hydracides. *Comptes rendus* LXXXIX, 705.
- OSTWALD. — Détermination des affinités par des méthodes chimiques. *Journal für praktische chemie*, [2], XIX, 468.
- RIVE (DE LA). — Adhérence de l'hydrogène aux métaux. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XVI, 427 — *Archives de l'électricité*, 1843.
- ROBIN (ED.). — Loi nouvelle permettant de prévoir, sans l'intervention des affinités, l'action que les corps simples exercent sur les composés binaires, spécialement par la voie sèche. *Comptes rendus*, XXXV, 142; XXXVI, 368.
- SAINT-CLAIRE DEVILLE (H.). — De l'état naissant. *Comptes rendus*, LXX, 20-550.
- Action de l'eau sur le fer et réciproquement. *Comptes rendus*, LXX, 1105, 1201; LXXI, 30.
- *Leçon sur l'affinité professée devant la Société chimique de Paris*, 1867.
- *Leçon sur la dissociation professée devant la Société chimique de Paris*, 1864.
- Des lois de nombres en chimie et de la variation de leurs constantes. *Leçon professée à la Société chimique de Paris en 1860*.
- De quelques affinités spéciales. Faits nouveaux concernant l'argent et les fluorures métalliques. *Comptes rendus*, XLIII, 970.
- SAINT-CLAIRE DEVILLE (H.) et DEBRAY. — Sur une propriété nouvelle du rhodium métallique. *Comptes rendus*, LXXVIII, 1782.
- SAINT-CLAIRE DEVILLE (H.) et WOHLER. — Recherches sur l'affinité spéciale de l'azote pour le titane. *Comptes rendus*, XLV, 480.
- Recherches nouvelles sur le bore et ses affinités. *Comptes rendus*, XLV, 888.
- SCHEERENBEIN. — Décomposition catalytique de l'eau oxygénée par le platine métallique. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], LVIII, 486.
- Action des métaux du platine sur l'eau de chlore, les hypochlorites, l'eau oxygénée et l'ozone. *Journal für praktische Chemie*, XVIII, 76. — *Ann. de chim. et de phys.*, [4], VIII, 465.
- Influence du noir de platine sur l'oxygène combiné. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], LV, 216.
- Action catalytique réciproque d'une série d'oxydes, de peroxydes et d'acides. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], LV, 218.
- SÉGUIN. — Mémoires sur la cohésion. *Comptes rendus*, XXXVII, 703; XXXIV, 50.
- THÉNARD. — Mémoire sur les corps dont la décomposition s'opère sous l'influence de la force catalytique. *Ann. de chim. et de phys.*, [3], XLVII, 173. — *Comptes rendus*, XLI, 341.
- THOMSEN. — Les phénomènes de l'affinité d'après les multiples d'une constante commune. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XXVII, 503.
- WITTEVER. — Sur la force qui préside aux actions chimiques. *Comptes rendus*, XXXVIII, 750.

## CHAPITRE IX

### CONSTITUTION DE LA MATIÈRE

Le but que l'on se propose dans l'étude approfondie des phénomènes de la nature, est d'arriver à connaître les lois qui régissent les diverses transformations de la matière, et aussi à se rendre compte de la manière dont est constitué dans son essence intime le monde matériel. Cette question s'est trouvée de tout temps au fond de toutes les spéculations scientifiques, et ce qui préoccupait les philosophes du cinquième siècle avant l'ère chrétienne, est encore l'objet des efforts des savants de nos jours. C'est qu'en effet la question est délicate, elle peut être envisagée de bien des manières, et n'est pas de celles dont un trait de génie apporte la solution. De très nombreuses recherches, théoriques et expérimentales, peuvent seules conduire au résultat désiré, et à mesure que la science s'enrichit de découvertes nouvelles, on voit jaillir la lumière sur quelques points nouveaux du sujet en discussion.

#### § 50. — DE LA MATIÈRE PESANTE

##### **Doctrines principales des anciens**

*École éléatique.* — En nous reportant à vingt-trois siècles en arrière, nous trouvons déjà des hommes de haute valeur qui consacraient leur vie à l'étude de la nature, et qui cherchaient à pénétrer, à force de persévérance, ses secrets les mieux gardés. Cinq cents ans avant notre ère, les philosophes de l'école éléatique déclaraient que tout ce qui existe est matière; or, disaient-ils, si l'on fait disparaître la matière, il restera le vide, le néant, l'espace, et alors il existera; mais s'il existe, c'est un être, une matière, et celle-ci n'aura pas entièrement disparu, donc le néant n'existe pas, il n'y a pas de vide, la matière se trouve partout. Prenant le raisonnement au sérieux, ils en développaient les conséquences; puisque le vide n'existe pas, disaient-ils, l'univers est une masse unique, continue et homogène, tout mouvement est impossible, l'espace étant plein, donc l'univers est immobile, immuable; les êtres organisés ne peuvent ni naître, ni croître, ni mourir. Conduits par ces raisonnements à accepter et à professer ces idées, les éléates en étaient réduits à rejeter complètement le témoignage des sens.

*Empédocle.* — De son côté, Empédocle s'était fait une opinion bien arrêtée sur la constitution intime des corps, et tout en admettant l'existence de quatre éléments, le feu, l'air, l'eau et la terre, il ne voyait pas en eux le dernier terme à

considérer dans la matière. « Comme l'expérience, dit-il, apprend que ces éléments peuvent éprouver des changements divers, il est clair qu'ils ne sont rien moins qu'immuables, » et il admet, en conséquence, que, tels que l'observation nous les présente, ils sont composés « d'une multitude de particules très petites, indivisibles et insécables, qui sont les véritables éléments des corps de la nature; ces particules élémentaires sont invariables, indestructibles, éternelles, et les changements de la matière dépendent de leurs combinaisons ou de leurs déplacements. Au reste, ces éléments qui constituent tous les corps ne sont pas tous homogènes, car ceux de l'air se combinent avec ceux de l'eau, pour donner naissance à tel ou tel corps, et ainsi des autres. » On le voit déjà, la théorie d'Empédocle ne s'éloigne pas beaucoup de celle que les chimistes professent aujourd'hui.

*Leucippe.* — Leucippe, le vrai créateur du système atomistique, et contemporain d'Empédocle, se leva contre les disciples de Xénophaue, et essaya de démontrer que, contrairement à leur opinion, le vide a une existence réelle. Il regarde le monde comme constitué par la matière, c'est-à-dire le plein, et par le néant, c'est-à-dire l'espace ou le vide, auxquels il associe le mouvement. La matière lui apparaît comme une masse de grains isolés nageant dans le vide, grains solides infiniment petits et impénétrables; pour lui, les quatre éléments ne sont que des composés dont les dernières particules n'admettent plus de division. « Elles sont immuables, et tellement petites, que nos sens sont impuissants à les saisir; de plus, ajoute-t-il, les atomes sont continuellement soumis à un mouvement intérieur, cause de toute combinaison et de toute destruction, et leurs changements expliquent toutes les variations de forme des corps matériels; enfin la forme et la grandeur de ces atomes sont différentes, ainsi que leur vitesse, les atomes ronds qui constituent le feu, sont ceux qui se meuvent avec le plus de rapidité. » Il ne se prononce, du reste, ni sur la divisibilité, ni sur la durée de la matière.

*Démocrite.* — Quelques années plus tard, Démocrite développe et amène à son plus haut degré de perfection le système atomique de Leucippe. « Du principe, dit-il, que rien ne se fait de rien, découle la nécessité d'admettre des atomes; car, si tout corps est divisible à l'infini, et que la division ne s'arrête jamais, il arrivera de deux choses l'une : ou il ne restera rien, ou il restera quelque chose. Dans le premier cas, le corps ne se composerait de rien, ou il ne serait formé que d'une réalité apparente. Dans le second cas, on peut se demander : que reste-t-il? une quantité ou une étendue? Mais alors la division n'est pas épuisée. Ne reste-t-il que des points? Mais, quel que soit le nombre des points que l'on additionne, il ne donnera jamais une étendue. Donc il faudra admettre des éléments réels et indivisibles. Ces éléments ou atomes sont variables en grosseur ou en poids, ils sont de plus impénétrables. Deux d'entre eux ne pourront jamais occuper simultanément le même espace, et chacun résiste à celui qui tend à le déplacer; cette résistance donne lieu à un mouvement oscillatoire qui se communique à tous les atomes voisins, ceux-ci, à leur tour, le transmettent aux atomes plus distants : de là un mouvement giratoire, une rotation qui est le type de tous les mouvements de ce monde. »

D'autre part, en se fondant sur l'éternité du temps, Démocrite en conclut que tout n'a pas été créé, que le vide comme le temps est éternel, et qu'il occupe un espace infini; que les atomes, dont le nombre est infini, sont éternels comme le temps et le vide, la figure et l'étendue constituant ce qui les caractérise.

En appliquant ses idées à la morale, il trouve dans l'âme un assemblage périssable d'atomes qui se séparent au moment de la mort; le mouvement des atomes de l'âme constitue la pensée, et tous les phénomènes intellectuels peuvent s'expliquer par la seule action des agents physiques. Il arrive donc au matérialisme le plus complet.

Démocrite forma de nombreux disciples. Parmi les plus célèbres, Métrodore le sceptique, Nessus de Chios, Diogène de Smyrne et Nausiphane propagèrent à l'envi les idées de leur maître; environ deux siècles après elles atteignirent avec Épicure leur développement le plus complet, et Lucrèce se chargea de les exposer dans un magnifique langage. Dans ce système philosophique, les atomes continuellement agités se précipitent de haut en bas dans le vide, mais leur chute ne se fait pas selon la perpendiculaire, elle présente une déclinaison faible et variable; ces atomes, dont la figure joue un grand rôle, se rencontrent, s'accrochent les uns aux autres, et ainsi les différents corps de la nature prennent naissance. En se réunissant, leurs petites masses en engendrent de plus grosses, et c'est grâce au plus grand des hasards que les astres et la terre, les matières brutes et les êtres vivants, l'univers en un mot, se trouvent constitués.

*Anaxagore.* — D'un autre côté, à peine établie par Démocrite, la théorie atomique avait reçu d'Anaxagore de Clazomènes le service le plus important qui restait à lui rendre; le maître de Socrate imagina en effet une théorie qui contredit si exactement celle des atomes, que la vérité ou la fausseté de l'une implique de toute nécessité la fausseté ou la vérité de l'autre.

Anaxagore admet que les parties ou divisions d'un tout sont absolument semblables à ce tout lui-même, les dimensions ne comptant pour rien quand il s'agit de la substance; si donc un corps quelconque est divisible, ses parties le sont aussi jusqu'à la plus petite, et cela indéfiniment. Cette affirmation que les parties d'un corps sont absolument semblables au tout, constitue le point essentiel de cette théorie et lui a valu son nom de doctrine de l'*homéométrie* ou de l'*homogénéité*.

Un autre caractère très net la distingue de la théorie des atomes: tandis que Démocrite et son école essayent d'expliquer tous les phénomènes du monde par la seule action des forces et des agents physiques, Anaxagore place la cause de l'ordre et du mouvement de la matière en dehors d'elle-même. La matière subtile qui, pour les autres philosophes, est la cause du mouvement et des changements de la substance plus grossière, est rejetée par lui dans la catégorie à laquelle est opposé le principe actif. Ce principe possède à ses yeux tous les attributs de l'intelligence suprême, qui ne peut être représentée sous aucune forme matérielle.

Les idées d'Anaxagore, tout d'abord soutenues par Diogène d'Apollonie et Archélaüs de Milet, sont les mêmes que Platon, puis Aristote, développèrent un peu plus tard. Dès cette époque reculée, l'esprit humain cessa d'imaginer des

doctrines nouvelles sur la nature de la matière; on se borna à commenter, en les défigurant parfois, les idées des anciens. Épicure et ses partisans empruntèrent à Démocrite la théorie des atomes et des subtiles émanations des corps; sous le nom de *doctrine du feu universel*, elle est, au fond, la base de la physique de Zénon. D'autre part, Andronicus, Cratippe, Simplicius, Alexandre d'Aphrodisie commentèrent habilement et propagèrent les doctrines d'Aristote; on les retrouve encore, quoique bien travesties et enveloppées de formes mystiques, dans Apollonius de Tyane, Nicomaque, Plutarque, puis chez les néoplatoniciens de l'école d'Alexandrie, Plotin, Porphyre, Jamblique et Proclus, qui les conduisirent jusqu'au sixième siècle de l'ère chrétienne.

*Moyen âge.* — Le moyen âge n'offre guère, sur la question qui nous occupe, que des commentaires de peu de valeur, et pendant une longue période d'années on suit presque aveuglément les idées des anciens; les deux théories opposées comptent des partisans convaincus jusqu'au dix-septième siècle, où nous voyons Gassendi défendre énergiquement l'existence des atomes. Il en forme tout l'univers, mais il admet que loin de s'accrocher les uns aux autres, ils ne se touchent même pas; il les regarde comme maintenus à distance par des forces spéciales, comme laissant entre eux beaucoup de vide, de sorte que leur assemblage n'offre que peu de plein, c'est-à-dire, en d'autres termes, que pour lui les espaces qui séparent les atomes ont des dimensions bien supérieures à celles de ces derniers. Il rattache les propriétés des corps, le froid, le chaud, le son, les odeurs, les saveurs, etc., à la forme des atomes, il attribue en particulier la figure sphérique à ceux qui constituent la lumière.

Pendant ce temps, Descartes, de son côté, soutient avec énergie l'opinion d'Aristote; il regarde l'étendue comme divisible à l'infini ainsi que la matière, rejette les atomes, et imagine pour les remplacer son système des tourbillons.

*Divisibilité de la matière.* — Si nous considérons les diverses conditions de la matière, qui peut successivement prendre tous les états intermédiaires entre le solide et le gaz parfait, il est bien difficile d'échapper à cette persuasion, que la structure moléculaire est d'autant plus complexe qu'on se rapproche davantage de la forme solide, qu'elle l'est de moins en moins à mesure qu'on arrive à l'état liquide puis à celui de gaz, et que dans ces derniers elle est d'autant plus simple que leur pression est moindre. A la suite de cette désagrégation purement physique, nous pouvons aujourd'hui, grâce à la belle découverte de M. H. Sainte-Claire Deville, ajouter la désagrégation chimique ou dissociation, régie par les mêmes lois que les changements d'état. Or, quand ce dernier mode de division intervient, l'esprit se refuse à concevoir à quel degré de rareté la matière peut atteindre; il n'est donc pas surprenant que des systèmes philosophiques l'aient considérée comme une masse continue, identique à elle-même dans toutes ses parties quelque petites que notre imagination se les figure, et pouvant se résoudre en systèmes élémentaires de plus en plus simples, sans qu'on puisse assigner une limite à cette simplification.

La raison nous dit cependant que cette raréfaction doit avoir une limite. Il ne suffit pas, en effet, d'affirmer que la matière est continue, il faudrait l'éta-

blir, et cette hypothèse est absolument incompatible avec les phénomènes du mouvement; par suite, aussi éloigné qu'on suppose le dernier degré d'atténuation de la matière, il faut toujours, en définitive, la considérer comme formée de volumes discontinus, ou d'atomes. Du reste, la loi des proportions définies qui conduit les chimistes à constater le fait expérimental de l'équivalence, entraîne également la constitution atomique comme déduction logique de ce fait. En somme, qu'on regarde les atomes comme identiques entre eux, ou qu'ils soient de plusieurs espèces, toujours est-il qu'on est forcé de reconnaître la matière comme formée de particules distinctes; cette doctrine, qui n'a rien que de très rationnel, découle naturellement de tous les faits observés, elle est la seule acceptée aujourd'hui.

Certaines expériences semblent d'ailleurs donner une sorte de démonstration matérielle de l'existence des particules. M. Stas a remarqué que le chlorure et le bromure d'argent présentent divers états d'agrégation sous lesquels leurs propriétés sont différentes; à l'état de division extrême, c'est-à-dire au moment où on les précipite de liqueurs étendues, ils communiquent au liquide une opalescence dont l'intensité paraît proportionnelle à leur poids moléculaire. Ce savant en conclut que, s'il en est vraiment ainsi, on a là une démonstration de l'existence des particules, et la preuve que la résistance qu'elles opposent à la propagation de l'onde lumineuse, est proportionnelle à leur masse.

**Hypothèse d'une matière formée de points matériels.** — A la suite d'expériences sur la vitesse du son dans la vapeur de mercure, MM. Kundt et Warburg ont cru pouvoir conclure qu'au point de vue de ses propriétés mécaniques et thermiques, la particule de vapeur de mercure se comporte sensiblement comme un point matériel. Une matière constituée par des atomes isolés comparables à des points matériels, serait certainement facile à concevoir, mais, ainsi que l'a montré M. Berthelot, son existence n'est pas possible. D'abord les conclusions de MM. Kundt et Warburg s'appuient sur l'application à la vapeur de mercure presque saturée, des formules relatives aux chaleurs spécifiques des gaz, formules déduites de la théorie des gaz parfaits. Or, ces formules qui supposent la chaleur spécifique indépendante de la température, n'ont été vérifiées que sur deux ou trois gaz, et très probablement elles ne sont pas applicables à la vapeur de mercure dans les conditions de ces expériences.

D'autre part, un gaz formé de points matériels, incapables de mouvements intra-particulaires, devrait avoir des propriétés exceptionnelles. D'abord il ne devrait pas donner de raies spectrales, qui paraissent dépendre surtout des vibrations effectuées à l'intérieur des particules, or, tel n'est pas le cas de la vapeur de mercure; ensuite le mercure, solide ou liquide, devrait avoir des propriétés toutes différentes de celles des autres corps solides ou liquides, car les dimensions absolues des particules des gaz interviennent dans la plupart des propriétés des solides ou des liquides qui résultent de leur condensation.

Or, si nous prenons 1 gramme de mercure solide à — 40 degrés, puis qu'on le change en vapeur à 360 degrés sous la pression de l'atmosphère, cette vapeur occupe un volume 3600 fois supérieur à celui du métal solide. D'autre part, 1 gramme d'eau à zéro, changée en vapeur à 400 degrés, augmente de volume dans le rap-

port de 1 à 2900. Donc, l'accroissement de la distance moyenne des centres des particules de mercure et d'eau est à peu près le même, 14 fois pour l'eau, 15 fois pour le mercure (1), quand le mercure et l'eau passent de l'état solide à la forme de gaz pour un même intervalle (400°) de température. D'autre part, les propriétés du mercure ne sont pas telles qu'on puisse admettre entre les particules de ce métal solide, des actions réciproques infiniment plus faibles que celles qui s'exercent entre les particules de l'eau; or, si elles sont du même ordre, il est bien difficile d'admettre qu'à des distances dix ou quinze fois plus grandes ces actions soient tellement modifiées, qu'elles deviennent insensibles dans la vapeur de mercure, tandis qu'elles restent très notables dans la plupart des gaz. Cette conception de la matière ne peut donc pas être admise.

**Mouvements propres des particules matérielles pesantes.** — La doctrine des atomes, telle que la concevait Épicure, telle que les découvertes modernes conduisent à la formuler, ne se borne pas à établir l'existence des particules; elle affirme en outre que ces particules sont toujours en mouvement, alors même que la matière qu'elles constituent paraît être en repos. Ces mouvements particuliers, difficiles à constater dans les corps solides, deviennent faciles à percevoir dans les liquides et dans les gaz, où les déplacements des atomes s'accomplissent à travers toute la masse, alors même qu'elle n'est troublée par aucun mouvement appréciable; ils donnent lieu aux phénomènes de diffusion qui constituent l'une des preuves les plus convaincantes du mouvement particulier. Les corps les moins volatils en apparence peuvent servir à montrer cette diffusion de la matière. Rappelons à ce sujet les belles expériences de M. Merget sur la diffusibilité de la vapeur de mercure (p. 309), et les apparences que donnent l'un sur l'autre deux corps solides très rapprochés; une médaille, par exemple, placée pendant quelque temps sur une glace, y laisse souvent une empreinte distincte, et, quand elle est invisible, il suffit, dans beaucoup de cas, de projeter l'haleine sur la glace, en y soufflant légèrement, pour la voir apparaître aussitôt.

**Vitesses moyennes des particules.** — Non seulement les particules des corps sont dans un état continu de mouvement, mais encore les vitesses dont elles sont animées sont considérables. Nous avons indiqué (p. 313) comment on peut arriver à déterminer cette vitesse moyenne dans les gaz, et nous l'avons trouvée du même ordre de grandeur que les vitesses possédées par les projectiles sortant d'une pièce d'artillerie à longue portée; on a, en effet, pour leurs valeurs à zéro sous la pression de 760 millimètres :

	Mètres par seconde.
Air. ....	485
Oxygène.....	461
Hydrogène.....	1848
Azote.....	492
Chlore.....	347
Protoxyde d'azote.....	504
Oxyde de carbone.....	620
Acide sulfureux.....	420
Gaz ammoniac.....	815

(1) En effet,  $14^2 = 2744$ ,  $15^2 = 3375$ ; plus exactement,  $14,2^2 = 2863$ ,  $15,3^2 = 3581$ .



Les particules de l'air qui constitue notre atmosphère, volent donc dans toutes les directions avec une vitesse d'environ 25 kilomètres par minute, et c'est parce qu'elles se meuvent dans tous les sens que nous n'en sommes affectés en rien, que toutes maintiennent en équilibre les fluides de notre corps.

Les phénomènes de diffusion permettent encore de mesurer ces vitesses par une autre méthode, applicable cette fois aux liquides comme aux gaz ; on trouve ainsi que cette très grande rapidité du mouvement particulière n'appartient à la matière que sous la forme gazeuse ; dans les liquides elle est incomparablement plus faible, si bien qu'une particule de ces derniers met un jour entier à parcourir le chemin qu'elle effectuerait en une seconde, si elle faisait partie d'un gaz.

Ces éléments des gaz animés d'une grande vitesse frappent contre les parois des vases qui les renferment, contre tout ce qui est placé au milieu d'eux, et la succession de ces coups si rapides est précisément la cause de ce qu'on appelle la pression de l'air, des gaz ou des vapeurs. C'est cette idée qui, formulée par Daniel Bernouilli, a constitué l'hypothèse fondamentale de la théorie des gaz. « Considérons, dit-il, un vase cylindrique vertical, fermé par un piston mobile chargé d'un poids  $P$ , et dont la cavité est remplie de corpuscules excessivement petits, animés, suivant toutes les directions, de vitesses considérables ; ils heurtent le piston et le soutiennent par leurs chocs répétés. Leur ensemble constitue un fluide élastique, qui se dilate quand on supprime le poids  $P$  ou quand on le diminue, et qui se condense quand on l'augmente. Il presse constamment sur le fond horizontal, comme s'il n'était pas doué de la vertu élastique, car le poids des corpuscules reste le même, qu'ils demeurent ou qu'ils se tiennent en repos, de sorte que le fond supporte tantôt leur poids, tantôt leur élasticité. On peut donc substituer à l'air un tel fluide, formé de corpuscules. » Si pour une vitesse donnée des particules, leur nombre varie, comme chacune d'elles frappe en moyenne les parois du vase le même nombre de fois, avec une impulsion de même étendue, elle concourt pour une part égale à la pression totale. La pression dans un vase est donc proportionnelle au nombre des particules qui frappent ses parois, c'est-à-dire à la quantité de gaz qu'il contient ; ainsi le fait du mouvement particulière nous conduit à l'explication dynamique complète de la loi de Mariotte.

*Trajectoire moyenne des particules.* — Mais ces particules ne frappent pas seulement contre les parois qu'elles rencontrent ; en raison de leur nombre immense, et de ce fait qu'elles vont dans toutes les directions, il est certain qu'elles ne peuvent éviter de s'entre-choquer. Or, toutes les fois que deux particules se rencontrent, elles changent toutes deux de trajectoire et partent dans des directions nouvelles, de sorte que, malgré leur vitesse considérable, elles peuvent mettre un temps fort long avant de se trouver à une grande distance de leur point de départ. C'est ainsi que, lorsqu'on débouche un flacon d'ammoniaque, les particules de ce gaz, s'échappant avec une vitesse de 600 mètres à la seconde, l'odeur en devrait être instantanément perçue à cette distance ; mais, comme chaque particule d'ammoniaque est heurtée de tous côtés par celles de l'air, et qu'elle subit environ 8 milliards de ces collisions par seconde, sa

trajectoire est singulièrement modifiée. Ce n'est plus une ligne droite, et l'on conçoit qu'une particule puisse faire ainsi beaucoup de chemin, sans s'éloigner notablement de sa position initiale. Le calcul des probabilités a conduit M. Clausius à admettre que *l'espace moyen que parcourt chaque particule entre deux chocs consécutifs, est au diamètre de la sphère d'activité de cette particule, dans le même rapport que l'espace occupé par le gaz est à huit fois le volume rempli par les sphères d'activité des particules qui le composent*, quantités d'ailleurs toutes inconnues; mais en s'appuyant sur la conductibilité calorifique des gaz et sur leur frottement interne, on peut évaluer approximativement le chemin moyen que chaque particule parcourt entre deux chocs consécutifs, dans un gaz maintenu à zéro sous la pression de 760 millimètres. Ces chemins sont les suivants :

	Millionièmes de millimètre.
Oxygène.....	96
Air.....	90
Azote.....	89
Oxyde de carbone.....	89
Acide carbonique.....	62
Gaz ammoniac.....	169

Pour un même gaz, les longueurs de chemin parcouru sont en raison inverse de la pression, tant que celle-ci reste comprise entre certaines limites, et, dans tous les cas, quand la pression diminue dans une enceinte, le nombre de particules qu'elle renferme étant réduit dans la même proportion, celles-ci peuvent alors parcourir, sans se rencontrer, des distances beaucoup plus grandes; leurs trajectoires sont formées par des portions de ligne droite qui atteignent plusieurs centimètres de longueur quand la pression du gaz est excessivement affaiblie; au moins, cela semble-t-il ressortir de très curieuses expériences que M. Crookes effectue dans des milieux extrêmement rares, à l'aide de la matière pesante qui s'y trouve encore répandue, et à laquelle il donne le nom de *matière radiante*.

*Trajectoire des particules dans les gaz très raréfiés; matière radiante.* — M. Crookes suppose que l'espace obscur qui enveloppe le pôle négatif d'un tube de Geissler, traversé par un courant, représente précisément l'intervalle que parcourent librement les particules. Celles-ci, qui s'élancent du pôle négatif dans un milieu très raréfié, ne rencontrent sur leur chemin qu'un nombre relativement très faible de leurs voisines, et tant qu'il n'y a pas choc, aucune lumière ne jaillit, ce qui explique l'existence de cet intervalle obscur; mais aussitôt qu'une collision a lieu, soit contre d'autres particules, soit contre les parois du tube, la lumière apparaît. M. Crookes a constaté que cet espace sombre s'allonge à mesure que la pression du gaz est plus faible, et quand elle est réduite à un millionième d'atmosphère, si la longueur du tube est convenable, les particules peuvent le traverser entièrement sans se rencontrer. En même temps les parois du vase s'éclairent d'une lueur verdâtre, surtout vers le point opposé au pôle négatif; le verre est devenu phosphorescent sous l'influence du choc des particules qui viennent du pôle négatif s'élancer contre lui.

Les particules électrisées s'éloignent en ligne droite, et normalement à la surface du pôle négatif, car si l'on donne à ce dernier la forme d'un petit miroir concave A, on peut les concentrer en un foyer où les trajectoires se croisent pour diverger ensuite de nouveau ; mais aucune lumière ne signale leur passage, et comme elles frappent la paroi de verre opposée au pôle négatif, cette paroi seule deviendra brillante. Si l'on place sur le chemin des particules un écran B,

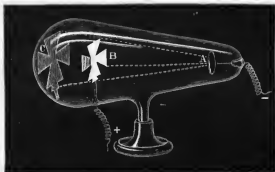


FIG. 90.

qui dans les expériences de M. Crookes est une petite croix d'aluminium, cet obstacle arrêtant celles qui le rencontrent, les empêche d'aller frapper les parois de verre situées derrière lui et ces dernières ne donneront pas lieu à une phosphorescence comme le font leurs voisines exposées aux chocs des particules que l'écran n'arrête pas ; aussi voit-on l'ombre C de la croix se projeter sur la paroi lumineuse placée derrière elle (fig. 90). Il faut remarquer d'ailleurs



FIG. 91.

que ce n'est pas là une ombre ordinaire, il n'y a pas de rayon de lumière arrêté et une croix de mica aurait produit le même effet, c'est une ombre moléculaire suivant l'expression de M. Crookes, car il n'y a d'arrêté que les particules de la matière radiante. Un fait curieux à noter est que la phosphorescence du verre diminue d'intensité si l'on prolonge l'expérience ; la matière en mouvement provoque sur la surface du verre qu'elle frappe une vive émission de lumière, elle l'échauffe et l'altère d'une manière permanente en affaiblissant peu à peu sa propriété de devenir phosphorescente, le tube devient moins lumineux quand il a fonctionné pendant quelque temps, de sorte que si, au

bout de quelques instants on enlève l'écran, les portions du verre qu'il masquait, deviennent, sous l'influence du choc des particules, plus brillantes que les parties voisines, et l'image *a* de la croix se détachera lumineuse, cette fois, sur le fond moins brillant du tube (fig. 91).

Les particules qui se meuvent en ligne droite avec une certaine vitesse

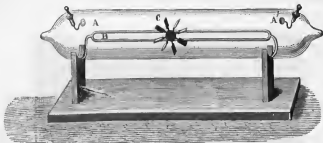


FIG. 92.

possèdent une certaine masse, d'où résulte, comme on l'a vu, la pression sur les parois des vases ; mais si le milieu est assez rare pour que les particules lancées dans une direction donnée, n'en changent pas continuellement à la suite de chocs, la pression ne sera pas la même dans tous les sens, et elle ne se transmettra pas également dans toutes les directions ; c'est là, en effet, une des propriétés caractéristiques de la matière très raréfiée, et M. Crookes a montré de plusieurs manières l'effet mécanique que les particules lancées du pôle négatif sont capables d'exercer dans la direction suivant laquelle elles se propagent.

Il place dans un de ses tubes, deux petites lames de verre B (fig. 92) sur lesquelles peut rouler une roue à palettes C ; si l'on dirige sur celles-ci le flux de matière émanée du pôle négatif, la roue tourne et s'éloigne de ce pôle, la rotation change immédiatement de sens lorsqu'on intervertit celui du courant. Si maintenant, après avoir donné au pôle négatif la forme d'un miroir concave A' (au foyer duquel passent toutes les particules qui suivent leur course rectiligne avant d'aller frapper les palettes de la roue), on place un écran à son foyer, comme il arrête toutes les particules, la roue demeurera immobile, elle reprendra son mouvement si l'on supprime cet écran.

Enfin, l'anéantissement subit du mouvement rectiligne donne naissance, comme le veut la théorie mécanique, à un développement de chaleur, et malgré la faible masse des particules, celui-ci peut, à cause de la grande vitesse



FIG. 93.

qui les anime, devenir considérable; en plaçant, en effet, au foyer du miroir concave A une petite lame de platine C, celle-ci rougit d'abord, puis elle fond, quand en augmentant l'intensité de la décharge, on rend en même temps plus grande la vitesse de propulsion des particules (fig. 93).

#### Différents états de la matière pesante.

Ces propriétés de la matière très raréfiée, comparées à celles des gaz et des autres corps, conduisent M. Crookes à se faire une idée fort nette de la succession des différents états de la matière pesante, depuis sa forme la plus condensée, jusqu'à son état de raréfaction maximum. Les corps solides sont constitués par des molécules que séparent des intervalles énormes comparativement à leur diamètre et qui elles-mêmes, formées d'atomes, sont régies par certaines lois ou forces, au nombre desquelles figurent en première ligne l'attraction et le mouvement. L'attraction à la distance moléculaire est contre-balancée par le mouvement propre des molécules, lequel varie en raison directe de la température.

Dans les solides, les molécules ne se déplacent pas, mais leur position reste fixe dans leurs centres d'oscillation; un solide n'est donc que l'effet produit sur nos sens par les mouvements des molécules sur elles-mêmes.

Dans les liquides, l'attraction à la distance moléculaire est très faible, et la fixité de position des centres d'oscillation des molécules n'existe pas. Sous l'influence de la chaleur, les mouvements intermoléculaires augmentent à mesure que la température s'élève, jusqu'à ce que l'attraction à distance moléculaire soit vaincue; alors les molécules s'échappent dans l'espace, avec une vitesse excessive.

Les molécules des gaz se meuvent dans toutes les directions imaginables, avec des collisions continuelles et des vitesses considérables qui varient constamment, si l'espace libre qu'elles parcourent est assez grand pour qu'elles soient affranchies de l'attraction à distance moléculaire. Elles exercent alors une pression dans tous les sens, et si l'attraction à distance sensible, ou gravitation, n'existait pas, elles s'envoleraient dans l'espace. L'état gazeux persiste tant que le nombre des chocs moléculaires continue à être presque infini, en même temps qu'il n'y a dans leur mode de production avec une espèce de régularité.

Si par suite d'une grande raréfaction, le parcours libre des molécules est devenu tellement long, que les chocs, dans un temps donné, puissent être négligés par rapport à la durée des non-rencontres, la molécule moyenne peut, sans aucune entrave, obéir aux mouvements et aux lois qui lui sont propres, et les déplacements irréguliers que présentent les molécules des gaz sont remplacés par un mouvement rectiligne. Si la distance moyenne des chocs est comparable aux dimensions des vases dans lesquels la substance raréfiée est contenue, les propriétés qui appartiennent aux gaz sont réduites à un minimum, et l'ensemble des molécules considérées, présente les propriétés de la matière radiante. Entre ce dernier état et la forme de gaz il y a tous les degrés possibles de passage, ils se confondent insensiblement l'un dans l'autre, de même qu'il n'existe aucune

ligne de démarcation entre les gaz et les liquides, entre les solides et ces derniers (voy. p. 40, 179).

Ces considérations permettent de se rendre compte, jusqu'à un certain point, de ce que pourrait être une molécule isolée dans l'espace. Elle ne peut pas être solide, car l'idée de solidité suppose certaines propriétés qui ne lui appartiennent pas; elle peut bien moins encore être liquide ou gazeuse, puisque ces états sont caractérisés par des collisions intermoléculaires, il faut donc lui attribuer une condition toute particulière, et cette molécule, intangible, invisible, difficile à concevoir, est pourtant en réalité la seule vraie matière, puisque ce que nous appelons de ce nom, n'est qu'un effet produit sur nos sens par le mouvement des molécules ou, selon l'expression de John Stewart Mill, « une possibilité permanente de sensation ». Il n'y a pas en vérité plus de raison pour regarder comme matière l'espace que parcourent des molécules en mouvement, qu'il n'y en aurait à considérer comme du plomb celui que traversent des balles de fusil. Ce point de vue une fois admis il en résulte que la matière n'est qu'un mode de mouvement, et s'il existe un zéro absolu auquel tout mouvement intermoléculaire s'arrêterait, à cette température la matière telle que nous la connaissons, cesserait d'exister.

*Dimensions des particules.* — Cherchons maintenant à nous faire une idée de ce que peuvent être les dimensions propres des particules moyennes; les vitesses qu'elles possèdent, l'espace moyen qu'elles peuvent décrire entre deux chocs consécutifs, sont des éléments dont la détermination est facile, comparée à la recherche des dimensions probables qu'elles peuvent présenter. Déjà nous avons été conduits à écarter l'hypothèse de points matériels, proposée par MM. Kundt et Warburg, au sujet de la vapeur de mercure, mais la question n'en est guère pour cela simplifiée.

Les recherches de MM. Joule, Clausius, Maxwell, ont permis de déterminer la vitesse moyenne des particules des gaz à la température et à la pression ordinaires, puis de calculer la longueur de l'espace moyen parcouru entre deux chocs consécutifs; on en déduit que le temps mis à décrire ce chemin moyen est d'environ un cinq mille-millionième de seconde. Or, remarquons qu'au moment du choc de deux particules, la distance de leurs centres est minimum, mais elle n'est pas égale à la somme des rayons à cause de l'élasticité de ces particules; elle est très différente dans les différents chocs, et tout ce que nous pouvons faire, en nous limitant au cas de particules égales, c'est appeler rayon de l'une d'elles la moitié de la moyenne de la plus courte distance des centres de deux d'entre elles dans un très grand nombre de chocs.

Les expériences de Cagniard de la Tour, Faraday, Regnault, Andrews, conduisent à admettre qu'aucun gaz ne peut être rendu 40 000 fois plus dense qu'à la température et à la pression ordinaires, sans que son volume devienne inférieur à la somme de ceux de ses particules; puisque, d'autre part, le chemin moyen de chacune de ces dernières est à son diamètre, comme le volume total occupé par le gaz est à 8 fois la somme des volumes des particules (théorème de Clausius), en appelant volume d'une particule celui de la sphère qui a le même rayon qu'elle, il en résulte que ce chemin moyen ne peut pas être supérieur à

5000 fois le diamètre de la particule, ce qui permet de calculer ce diamètre.

*Nombre des particules contenues dans un volume donné.* — Le théorème de M. Clausius permet encore d'évaluer le nombre des particules comprises dans l'unité de volume. En effet, si l'on appelle  $E$  le chemin moyen que parcourt une d'entre elles entre deux chocs consécutifs,  $r$  le rayon d'une particule,  $N$  le nombre de celles qui se trouvent dans l'espace  $V$ , on a :

$$\frac{E}{2r} = \frac{V}{8.N \frac{4}{3} \pi r^3};$$

et si l'on prend le volume  $V$  pour unité :

$$\frac{E}{2r} = \frac{1}{8.N \frac{4}{3} \pi r^3};$$

d'où le nombre de particules contenues dans l'unité de volume :

$$N = \frac{2r}{8E \frac{4}{3} \pi r^3},$$

que l'on peut écrire :

$$N = \frac{E^2}{4r^2} \frac{1}{\frac{4}{3} \pi E^3} = \left(\frac{E}{2r}\right)^2 \frac{1}{\frac{4}{3} \pi E^3}.$$

Le nombre de particules renfermé dans l'unité de volume est donc égal au carré du rapport  $\frac{E}{2r}$ , divisé par une sphère qui aurait pour rayon le chemin moyen  $E$ ; d'après ce qui précède, ce nombre  $N$  ne peut pas dépasser

$$25000000 \frac{1}{\frac{4}{3} \pi E^3},$$

puisque  $\frac{E}{2r}$  ne peut pas être plus grand que 5000.

Nous avons vu (p. 462) que  $E$  présente une valeur voisine de 1 dix-millième de millimètre, donc le diamètre  $2r$  des particules gazeuses ne doit pas être inférieur à  $\frac{5^{mm}}{10000000}$  (cinq dix-millionièmes de millimètre), et le nombre de particules renfermé dans un centimètre cube de gaz, pris à la densité ordinaire, ne peut dépasser  $6 \times 10^{24}$ .

Pour les solides et les liquides, la densité varie entre cinq et seize mille fois celle des gaz le nombre de leurs particules dans un centimètre cube serait donc compris entre  $3 \times 10^{24}$ , et  $3 \times 10^{26}$ ; d'après cela, la distance des centres de deux particules serait comprise entre 14 et 46 dix-millionièmes de millimètre.

Des considérations d'une autre nature, appuyées soit sur les phénomènes de diffusion, soit sur l'épaisseur des bulles de savon, permettent également de se rendre compte, jusqu'à un certain point, des dimensions des particules.

Loschmidt en 1865, M. Stoney en 1868, sir W. Thomson en 1870, quoique

partis de considérations bien différentes, ont publié des résultats du même genre. Dans un centimètre cube de gaz quelconque, à la température et à la pression normales, il y aurait, d'après ces savants, environ 19 millions de milliards de particules; dans les liquides et les solides transparents, la distance moyenne des centres de deux particules contiguës serait comprise entre un dix-millionième, et deux cent-millionièmes de millimètre; enfin A. Dupré admet que dans un cube d'eau d'un millième de millimètre de côté, il y a plus de 125 000 fois un million de particules. Il faut bien considérer toutefois que ces résultats relatifs aux dimensions et au nombre des particules, ne présentent pas le degré d'exactitude auquel on arrive dans la mesure des vitesses dont elles sont animées.

#### § 51. — DE LA MATIÈRE NON PESANTE, OU ÉTHER.

La matière que nous avons considérée jusqu'ici est celle dont sont formés tous les corps pesants qui nous entourent, mais elle n'est pas la seule dont il faille considérer l'influence et les effets.

Outre les quatre éléments ordinaires, déjà, parmi les anciens, Platon et Aristote en admettaient un cinquième. Ce n'était ni le feu, ni l'air, ni l'eau, mais une substance capable de revêtir toutes ces formes, une matière première nourricière de tous les corps, plus mobile que le feu, dont le ciel serait formé, et d'où la chaleur des animaux dériverait elle-même. Dix-huit siècles après eux, Descartes revient à cette idée, et, pour expliquer les mouvements des astres, il suppose les espaces célestes remplis d'une matière très subtile, d'un milieu universel; cette idée, mal comprise par son auteur, se perfectionna dans l'école cartésienne à tel point, que les couleurs dont Newton faisait encore une propriété absolue des rayons lumineux, étaient déjà regardées par Malebranche comme dépendant seulement de la différence des longueurs d'ondes propres au milieu qui les propageait. Ce qui n'était alors qu'une simple hypothèse est devenu depuis l'expression d'un fait, et l'on ne peut plus comprendre aujourd'hui les phénomènes physiques sans admettre l'existence de l'*éther*. « Elle est, dit Lamé, incontestablement démontrée par la propagation de la lumière dans les espaces planétaires, par l'explication si simple, si complète de la diffraction dans la théorie des ondes, et les lois de la double réfraction prouvent, avec non moins de certitude, qu'il existe dans tous les milieux diaphanes. » Il y a donc dans l'espace, et à l'intérieur de tous les corps, une matière subtile qui, par son inertie, est capable d'êteindre les mouvements des masses pondérables, et qui, en vertu de ses conditions d'équilibre et de pression, peut maintenir ces masses à leurs distances respectives, ou déterminer leurs rapprochements. Entre l'éther et la matière commune qui constitue les corps dits *pondérables*, il n'y a pas de différence de substance, il n'y en a que d'état; en effet, l'éther est de la matière dans un état de désagrégation complète, d'atténuation telle, que, réduite à ses atomes élémentaires, elle pénètre partout, aussi bien dans les espaces planétaires que dans l'intérieur des corps. Sous sa forme éthérée, la matière n'a perdu aucune de ses qualités essentielles : elle est inerte, soumise



à toutes les lois de la mécanique, et si on la qualifie quelquefois d'*agent immatériel*, c'est par un abus de mots, et seulement pour la distinguer de la matière pesante. Parfois aussi, mais à tort, on regarde l'éther comme immatériel, parce qu'il est impondérable, confondant ici deux propriétés bien distinctes, l'inertie et la gravité; or, la première est seule une qualité essentielle de la matière, que l'on peut concevoir non soumise à l'action de la pesanteur, mais qu'il est impossible de se figurer comme pouvant modifier d'elle-même son état actuel de mouvement ou de repos.

### Matérialité de l'éther

L'éther pénétrant tous les corps, nous ne pouvons constater son poids; il arrive pour lui ce qui s'est présenté pour l'air, dont la pesanteur ne fut pas soupçonnée jusqu'à ce qu'on eût imaginé des appareils propres à le condenser et à le raréfier. Mais si nous ne pouvons peser l'éther, il nous est possible au moins de démontrer sa matérialité et son inertie, à l'aide de l'échange de travail qui s'accomplit entre la matière pesante et lui.

*Rayonnement de la chaleur.* — Lorsque, après avoir porté un corps à une température quelconque, on le place dans une enceinte plus froide, aussi complètement vide que nos moyens nous permettent de le faire, en prenant la précaution de l'y suspendre par un support très mauvais conducteur de la chaleur, on observe que, quoiqu'il n'ait aucun contact direct avec la matière pesante, le corps chaud se refroidit; on dit alors que le refroidissement, que la propagation de la chaleur ont lieu par voie de rayonnement. Le mouvement calorifique se propage du corps chaud aux substances pesantes qui l'entourent, en se communiquant d'abord au vide de l'enceinte, c'est-à-dire à l'éther impondérable qui la remplit, et un thermomètre placé en un point quelconque de cette enceinte, donne la preuve de cette transmission du mouvement calorifique d'un corps à un autre. Nous voyons ainsi la force vive du corps chaud l'abandonner en partie, et se communiquer à la matière impondérable; celle-ci doit donc avoir une certaine masse qui, pour ne pas être appréciable à l'aide de nos balances, n'en existe pas moins pour cela.

*Transformation des ondes lumineuses.* — A l'inverse, le mouvement peut se transmettre de l'éther à la matière pesante. Ainsi quand une onde lumineuse s'éteint en rencontrant la surface d'un corps, sa force vive ne s'anéantit pas, il y a simple transformation de mouvement, une vibration plus lente est en général imprimée à la masse pesante et se traduit soit par une combinaison chimique, soit par une décomposition, soit par une élévation de température; celle-ci en particulier sera d'autant plus considérable, que l'onde lumineuse aura été plus complètement transformée, c'est-à-dire que le pouvoir réflecteur du corps sera moindre.

*Expériences de M. Bell.* — Certaines expériences récentes de M. Bell sem-

blent bien mettre en évidence la communication des mouvements de l'éther à la matière pesante : des rayons parallèles venant d'une source lumineuse, le soleil par exemple, sont concentrés, à l'aide d'une lentille, en un foyer qui tombe exactement sur un disque qu'on peut faire tourner avec rapidité. Ce disque porte, suivant un cercle, des trous qui dans la rotation viennent successivement se placer au foyer, de manière à permettre les passages et des interruptions successives de la lumière. A leur sortie du disque, les rayons sont reçus par une autre lentille qui les rend de nouveau parallèles, afin qu'ils puissent se propager à distance, et l'on reçoit le faisceau parallèle sur une nouvelle lentille qui rassemble les rayons en un second foyer. Or si, en ce dernier point, on place une mince feuille d'ébonite, et qu'on y applique l'oreille, on entend très distinctement une note musicale ; en recevant la lumière sur l'orifice ouvert d'un tube dont l'autre extrémité est maintenue contre l'oreille, la note ne cessera pas d'être entendue ; il en sera de même encore si l'on ferme l'orifice du tube par une substance quelconque qui recevra directement la lumière, ou si on la reçoit simplement dans le conduit auditif : la note perçue présente du reste une hauteur, qui dépend de la vitesse de rotation du disque perforé.

C'est en remplaçant le tube ou les différentes substances par du sélénium que traverse un courant de six éléments Leclanché, et en portant à l'oreille un téléphone placé dans le circuit, que M. Bell a constitué son photophone. Le récepteur destiné à recevoir à sa surface la lumière condensée au foyer d'une lentille, ou d'un réflecteur parabolique, est formé d'un grand nombre de disques de laiton séparés par des disques de mica de diamètre un peu moindre et communiquant métalliquement entre eux de deux en deux. Les espaces compris sur la circonférence des disques de mica, entre ceux de laiton, sont remplis de sélénium que l'on y applique en chauffant le système à la température de fusion de cette substance et en frottant la surface avec un bâton de ce corps. On rend ensuite le sélénium sensible à l'action de la lumière, et bon conducteur de l'électricité, en le recuisant comme on l'a dit plus haut (p. 170). Cette disposition revient à avoir un grand nombre d'éléments annulaires de sélénium réunis en arc multiple ; avec elle l'intensité du son perçu devient relativement considérable, et il n'est pas nécessaire pour l'entendre, de se mettre à l'abri des bruits extérieurs.

*Expériences sur les raies spectrales.* — Le spectroscope donne encore un moyen de reconnaître les échanges réciproques de mouvement qui ont lieu entre la matière pesante et l'éther.

En effet, on sait qu'un corps solide incandescent produit un spectre continu, plus ou moins étendu suivant la température à laquelle il a été porté, mais que si entre lui, source de lumière, et le prisme qui la disperse, on interpose une vapeur, on voit apparaître aussitôt dans le spectre un grand nombre de raies noires, analogues à celles qui sillonnent celui du soleil ; la vapeur absorbe donc certaines ondes, elle en laisse passer d'autres qui sont très voisines de celles-là, et cette propriété absorbante peut être plus ou moins développée suivant la température de la vapeur que l'on interpose. Même quand celle-ci est incandescente le phénomène se produit ; si l'on prend, par exemple, comme écran

gazeux, interposé entre le foyer de lumière et le prisme, une flamme d'alcool salé, on verra dans le spectre primitivement continu, se dessiner une belle raie noire exactement correspondante à la raie D du spectre solaire. La seule condition indispensable à la réussite de l'expérience, est que la lumière qui traverse la flamme soit plus intense que cette dernière, aussi est-il bon de prendre celle de l'arc électrique; il faut, en effet, que la lumière émise par la flamme écran, dans la région correspondante à la raie D, soit trop faible pour briller autant que le reste du spectre dont elle absorbe une partie. L'étude de ces phénomènes de renversement des raies a conduit à cette loi : *une vapeur absorbe exclusivement les rayons qu'elle émet quand elle est à l'état d'incandescence*; en général, le pouvoir émissif et le pouvoir absorbant des vapeurs sont corrélatifs l'un de l'autre.

L'ensemble de ces faits établit donc que l'éther peut propager toutes les vibrations de la matière pesante, quelles que soient leur nature et leur amplitude. Si les mouvements vibratoires d'un corps sont en nombre déterminé et limité, il en sera de même des vibrations correspondantes de l'éther; de plus, toutes les fois que les particules d'un corps pesant peuvent accomplir un mouvement semblable à celui dont l'éther est animé, la force vive de ce dernier se communique à ce corps et elle est absorbée. Or, comme les particules pesantes ne peuvent pas vibrer toutes à l'unisson des ondes éthérées, que certaines d'entre elles, qui ont une masse et un volume convenables, sont seules susceptibles de le faire, il s'ensuit que l'éther communiquera sa force vive à celles-là seules, à l'exclusion des autres, qui ne participeront en rien au mouvement; de même lorsqu'un son se produit au voisinage de cordes tendues, celles-là seules se mettent à vibrer, qui peuvent résonner à l'unisson du son considéré produit auprès d'elles.

Dans le renversement des raies spectrales, considérons en particulier celle du sodium, la plus facile à produire en utilisant, comme nous l'avons dit, la lumière de l'arc voltaïque et celle de l'alcool salé. Nous superposons suivant la même direction des ondulations de deux natures : les unes, émanant du sodium incandescent, ont pour longueur d'onde celle de la raie solaire D; les autres, émanant de la source électrique, sont complexes; elles contiennent des ondes de même longueur que celles qui partent de la flamme salée, mais d'intensité différente. Soit  $mv^2$  la force vive de la première ondulation,  $Mu^2$  celle de la seconde; quand les ondes éthérées, de force vive,  $Mu^2$ , parties de l'arc, traverseront la flamme de l'alcool salé, les particules de sodium, capables de vibrer à l'unisson, se mettront en mouvement, et pour cela emprunteront à l'éther la force vive qui leur est nécessaire; si la somme des forces vives que posséderont alors les particules de sodium en vibration est égale à celle  $Mu^2$  des ondes de même longueur qui, partant de l'arc, traversent la flamme, il n'y aura, dans la région correspondante du spectre, aucune variation d'intensité lumineuse; mais toutes les fois que l'une des deux quantités sera différente de l'autre, une variation se produira. Si la première est la plus grande, l'intensité augmentera, ce qui a lieu, par exemple, quand on fait traverser la flamme salée par un faisceau de lumière solaire diffuse, et que l'on voit apparaître, brillante, la raie jaune du sodium; si elle est la plus petite, il y aura diminution d'intensité lumineuse sans que l'obscurité de la raie produite soit absolue, car l'extinc-

tion ne sera jamais complète comme dans les cas d'interférence, de telle sorte que les raies d'absorption pourront se montrer nébuleuses, c'est-à-dire incomplètement noires.

**Densité de l'éther.** — L'éther est donc bien une matière susceptible d'être mise en mouvement par la vibration des particules pesantes, et réciproquement capable de faire mouvoir ces dernières en leur communiquant une partie de sa force vive. Cette matérialité une fois établie, si l'on veut chercher à se rendre compte de ce que sa densité peut être, on rencontre de graves embarras : il est impossible de chercher un rapport entre elle et la densité de la matière pesante, car les termes de comparaison nous manquent d'une manière absolue ; on l'a quelquefois considérée comme très faible, parce que, répandu dans les espaces planétaires, l'éther n'oppose pas de résistance au mouvement des corps célestes, mais il pourrait être très dense sans apporter à ces mouvements aucune sorte de perturbations, s'il est lui-même, ce que rien n'infirme. le principe de la gravité. D'autre part, une densité considérable se concilierait fort bien avec la très grande rapidité des vibrations lumineuses, tandis qu'il serait bien difficile de comprendre comment un milieu dont les atomes seraient séparés par des distances très grandes, pourrait propager un mouvement avec l'étonnante rapidité de 946 millions de milliards de vibrations par seconde, vitesse qui caractérise l'onde chimique extrême du spectre solaire, étant donnée surtout l'extrême petitesse de la longueur de cette ondulation.

Le calcul permet d'établir que la vitesse de propagation d'un mouvement ondulatoire dans un milieu dont la densité est  $d$ , et l'élasticité  $e$ , est donnée par la formule :

$$v = \sqrt{\frac{e}{d}}.$$

Si donc on connaissait  $d$ , on pourrait calculer  $e$ , et réciproquement ; mais on n'a pu jusqu'ici, pour l'éther, déterminer isolément ni l'un ni l'autre ; tout ce que l'on peut dire c'est que l'éther doit être doté d'une élasticité très grande, puisque la vitesse avec laquelle une onde lumineuse se propage à son intérieur est de 300000 kilomètres environ par seconde.

## § 52. — UNITÉ DE LA MATIÈRE.

La substance éthérée qui remplit tous les espaces ne diffère donc par aucune propriété essentielle de la matière pesante qui, sur notre globe, affecte nos sens. Le spectroscopie, qui nous a donné un des moyens d'établir cette vérité, va nous fournir encore une des preuves les plus éclatantes de l'identité de la matière dans tout l'univers. Il nous permet, en effet, de soumettre les astres à l'analyse chimique la plus délicate, en examinant simplement, par des procédés spéciaux, la nature de la lumière qu'ils nous envoient.

**Étude comparée des spectres des étoiles.** — Au point de vue de l'analyse

spectrale, on peut, comme l'a fait le P. Secchi, classer les étoiles en quatre catégories; les blanches telles que Sirius, Wéga, etc., présentent un spectre presque continu, dans lequel on distingue trois belles raies noires; ce sont les raies renversées de l'hydrogène: C dans le rouge, F dans le vert, et une autre voisine de G dans le violet; un peu plus loin que cette dernière, les étoiles très brillantes en présentent encore une quatrième; enfin, on observe dans le vert et le jaune, des raies très fines et très difficiles à distinguer à cause du peu d'éclat du spectre, elles appartiennent au magnésium.

Les étoiles jaunes telles qu'Arcturus, la Chèvre, etc., donnent un spectre identique à celui de notre soleil, présentant les mêmes raies dans les mêmes positions relatives.

Les étoiles rouges, parmi lesquelles  $\alpha$  Orion,  $\beta$  Pégase,  $\alpha$  Hercule, etc., présentent les raies solaires, mais plus larges et plus nettes, ce qui indique une absorption plus énergique par les substances que ces raies caractérisent; celles du fer, en particulier, sont très intenses. En outre, le spectre est sillonné de bandes nébuleuses semblables à celles que produit l'atmosphère terrestre sur la lumière solaire; elles sont vraisemblablement de même nature que les raies telluriques, car on ne peut pas, à l'aide de forts grossissements, les réduire en systèmes de lignes fines et très rapprochées.

Enfin, certaines étoiles rouges ont un spectre formé de quelques bandes assez intenses, séparées par des espaces larges et brillants; il y a ordinairement trois de ces zones, une première dans le rouge, une seconde dans le vert, une dernière dans le bleu, et leurs limites coïncident avec les lignes noires du carbone. Il y a donc lieu de penser que les zones noires de ces étoiles sont dues à une absorption énergétique exercée par le carbone, et qu'il existe par conséquent dans leur atmosphère.

Or, comme les étoiles blanches ou bleuâtres sont regardées comme les plus chaudes, et que les rouges au contraire, qui sont le plus souvent variables, ont une température de beaucoup moins élevée, il semble résulter de l'étude comparée des spectres de ces astres, que plus une étoile est chaude, plus son spectre métallique est simple, et que les éléments métalliques y apparaissent dans l'ordre de leur poids atomique. Les étoiles de la première catégorie ne renferment que de l'hydrogène, mais en quantité énorme, et un peu de magnésium; celles de la seconde, dont notre soleil fait partie, contiennent, outre ces deux corps, du sodium, du calcium, du fer et d'autres métaux, mais jamais de métalloïdes; dans les étoiles rouges enfin, on distingue surtout les spectres des composés métalliques et ceux des métalloïdes. On peut dire que plus une étoile est refroidie, plus l'hydrogène libre y disparaît; on n'en trouve d'ailleurs plus sur la terre.

Il semble donc qu'on puisse imaginer une dissociation céleste, plus complète que celle qui s'effectue dans nos fourneaux, et regarder les métalloïdes comme des composés qui sont dissociés par la température solaire, pendant que les éléments métalliques, dont les poids atomiques sont les moindres, sont précisément aussi ceux qui résistent seuls aux températures des étoiles les plus chaudes. Les expériences suivantes, de M. Lockyer, apportent un grand poids à cette manière de voir.

qu'on introduit du chlorure de calcium dans une flamme dont la température est peu élevée, on obtient le spectre presque complet de ce sel non décomposé, plus une raie du calcium située dans le bleu (2) (fig. 94). Si l'on prend des flammes de plus en plus chaudes, la raie bleue  $\alpha$ , qui est la vraie raie du calcium, devient de plus en plus brillante en même temps que le spectre du chlorure s'éteint peu à peu. En se servant de l'arc électrique comme source de chaleur, la ligne bleue  $\alpha$  devient de plus en plus nette, le spectre du chlorure disparaît complètement, et l'on voit apparaître dans le violet deux nouvelles raies  $\beta$ ,  $\gamma$  (3), qui coïncident avec  $H_1$ ,  $H_2$  du spectre du soleil. Quand on prend un arc voltaïque peu puissant, comme celui que fournissent trente éléments de Grove, la ligne bleue  $\alpha$  est beaucoup plus brillante et plus large que les raies violettes; c'est précisément le contraire de ce qui a lieu dans le soleil où les raies noires  $H_1$ ,  $H_2$  sont les plus épaisses de toutes, alors que la raie  $\alpha$  est

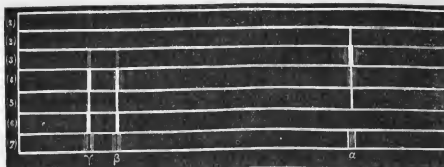


FIG. 94.

- (1) Spectre du chlorure de calcium à basse température; il est à l'autre extrémité de l'image spectrale; on ne voit rien dans le bleu ni dans le violet.
- (2) Première apparition dans le spectre, de la raie bleue du calcium.
- (3) Spectre donné par l'arc voltaïque.
- (4) Le même que le précédent, mais en employant un plus grand nombre d'éléments.
- (5) Spectre avec petite batterie et petite bobine.
- (6) Spectre avec grande batterie et grande bobine.
- (7) Spectre d'absorption du calcium dans le soleil.

peu marquée. On peut donc imaginer qu'entre la température du soleil et celle de l'arc fourni par trente éléments Grove, il y aurait précisément une différence qui serait, à l'égard du spectre de calcium, ce que sont pour le spectre de son chlorure, les différentes températures que nous savons produire.

Pour vérifier cette induction, M. Lockyer a cherché à faire varier la température de l'arc qui lui servait à faire ses expériences. Il a employé d'abord une petite batterie et une petite bobine, et a obtenu un spectre ne contenant que la raie bleue et presque rien dans le violet (5); avec une grande batterie et une forte bobine, les raies violettes se sont montrées seules, la raie bleue ayant disparu (6). En faisant varier la surface de la batterie, on avait un spectre semblable au spectre d'absorption du calcium dans le soleil.

Ces résultats s'accordent si complètement avec ceux que présente la dissociation d'un sel de calcium, que M. Lockyer s'est demandé s'il n'était pas là en présence d'une dissociation du calcium lui-même, soit qu'il donne une matière plus simple encore, soit que ce métal se présente comme une combinaison de deux éléments nouveaux distincts. Si en examinant les raies  $H_1$ ,  $H_2$  dans les spectres des différentes étoiles, on ne leur trouve pas partout même épaisseur et égale intensité, il sera bien difficile d'expliquer le fait autrement qu'en regardant le calcium comme formé de deux substances ; si, au contraire, leur épaisseur et leur intensité relatives sont partout les mêmes, il y aurait de grandes présomptions que l'on se trouve en présence d'une décomposition du calcium, c'est-à-dire qu'un spectre de raies est dû à différents ordres de groupements moléculaires.

Supposons en effet que les éléments actuels ne soient que des composés très stables, incomplètement dissociés aux plus hautes températures que nous puis-



FIG. 95.

sions produire ; la constitution de leur spectre devra se modifier avec la température à laquelle on le formera.

Pour nous en rendre compte, considérons avec M. Lockyer, un corps A, en contenant un autre B, d'abord comme impureté, ensuite comme partie intégrante de sa molécule, et voyons quelle différence les spectres offriront dans ces deux cas ? Dans le premier, le spectre de B s'ajoutera à celui de A, et les intensités relatives des deux spectres superposés dépendront surtout des quantités relatives de B et de A qui se trouvent mélangées. Dans le second, le spectre de B ne commencera à apparaître que lorsque A entrera en dissociation, et son intensité sera d'autant plus considérable que la dissociation de A sera plus avancée. Si donc A est un corps composé, la nature de son spectre variera avec la température.

Soit donc une série de fourneaux M, N, P..... Z dans lesquels la température aille en décroissant de M en Z, et supposons que M contienne une matière A capable de se combiner quand la température s'abaisse, de manière à constituer les substances de plus en plus complexes B, C, D, etc., contenues dans les fourneaux N, P, etc., dont la température est convenable ; il est clair que le spectre de A sera seul visible en M, celui de B en N, celui de C en P, etc. Mais si l'on introduit dans M un peu du corps C, par exemple, on obtiendra au commencement une superposition des trois spectres de A, B, C, dans laquelle le spectre de C sera le plus brillant, puis viendra celui de B, et enfin celui de A ; mais les

deux premières raies iront en s'affaiblissant graduellement, et au bout d'un temps suffisant, on ne verra plus le spectre de A.

En réalité, bien que les fortes lignes de la figure 95 représentent les spectres purs de A, B, C, etc., comme les phénomènes de dissociation sont loin d'être aussi tranchés que nous venons de le supposer, les lignes fortes de chaque spectre seront représentées dans les autres par des lignes faibles (fig. 96), surtout



FIG. 96.

si l'on suppose que la température de N soit inférieure à la température de dissociation complète de B. Telle est l'explication que donne M. Lockyer des lignes faibles ou longues, qui peuvent coïncider dans les spectres de deux éléments, alors même que les lignes les plus accentuées y manquent complètement.

Or, si la température de certaines étoiles est suffisamment élevée pour dissocier la particule d'un corps soi-disant simple, peut-être alors les quantités relatives des éléments qui constituent cette particule pourront-elles y varier ; on pourra dès lors distinguer ces éléments particulières, tandis qu'il n'y faut pas songer en opérant dans les conditions de nos laboratoires, où nous ne pouvons faire varier ces proportions.

Ce fait semble se produire dans quelques étoiles, à en juger au moins par les propriétés de leurs spectres ; dans Sirius par exemple, où la température est plus haute que dans le soleil, la ligne H (fig. 97) du calcium est presque aussi



FIG. 97.

épaisse que celles de l'hydrogène, tandis que la ligne K qui, dans le spectre solaire, a la même intensité que H, n'a pu y être que très difficilement retrouvée. Cette ligne K dans le spectre de  $\alpha$  de l'Aigle, ne présente que la moitié de l'épaisseur de la ligne H ; on la retrouve encore, mais très faible dans le spectre de Wéga.

La ligne H (fig. 97) est donc caractérisée en ce qu'elle existe seule, ou pres-



que seule dans  $\alpha$  Lyre et Sirius ; K se distingue en ce qu'elle paraît naître dans  $\alpha$  Aigle, et qu'elle devient très intense dans le Soleil ; la raie bleue du calcium a cela de particulier, que faible dans le spectre solaire où H et K sont fortes, elle est la plus intense du spectre de l'arc électrique où les deux autres sont faibles ; enfin le spectre du calcium se distingue de celui de ses sels, en ce que la ligne bleue qui le caractérise n'apparaît que lorsque ceux-ci ont été dissociés par de hautes températures.

*Variations du spectre de l'hydrogène.* — Les phénomènes de variabilité et d'inversion que présente le spectre du calcium se reproduisent dans celui de l'hydrogène (fig. 98) ; il peut, dans certaines conditions, être réduit à la raie F, et



FIG. 98.

la raie violette *h* n'apparaît qu'à de très hautes températures ; d'après MM. Frankland et Lockyer, elle ne se trouvait pas dans le spectre de la chromosphère pendant l'éclipse totale de 1875.

M. Lockyer, remarquant que la raie *h* de l'hydrogène coïncide avec l'une des plus belles du spectre de l'indium, a recherché dans ce métal les autres lignes de l'hydrogène. Il s'est servi pour cela d'un tube de verre, traversé par un courant d'air sec, et portant à son intérieur deux électrodes de platine situées à 12 millimètres l'une de l'autre. Pour comparer l'éclat des raies de l'hydrogène à celui des raies de l'air, on examine d'abord le spectre fourni par une étincelle d'induction condensée, jaillissant dans l'air entre les deux électrodes, puis on remplace l'une d'elles par une autre toute semblable en indium ; on voit alors immédiatement l'éclat des lignes rouges et bleues de l'hydrogène augmenter notablement. Cette expérience semble prouver que l'indium métallique contient de l'hydrogène ou plutôt la forme de l'hydrogène qui est caractérisée dans son spectre par la raie *h* ; cette forme, se condensant, donne les raies rouge et bleue. On ne peut pas admettre que l'hydrogène avait été condensé par l'indium, car si l'on recommence l'expérience en employant cette fois une électrode de palladium hydrogéné et que l'on prenne toutes les précautions nécessaires pour éviter l'échauffement de la lame et le dégagement de l'hydrogène, on ne voit pas apparaître le spectre de ce gaz.

Donc la ligne *h* se fait remarquer par son isolement dans le spectre ordinaire de l'indium, par son absence, quelquefois, dans celui des protubérances solaires, et par le fait qu'elle n'apparaît qu'à très haute température ; la raie F est caractérisée en ce qu'elle se montre seule dans le spectre produit à température relative-

vement basse. M. Lockyer ajoute encore qu'il a lieu de penser que la ligne non renversée  $D_3$  de la chromosphère et celle de la couronne qui correspond à la division 1474 de l'échelle de Kirchhoff, sont produites par des formes de l'hydrogène dont l'une paraît plus simple que celle qui donne la ligne  $A$ , et l'autre plus composée que celle qui fournit la raie  $F$ .

*Raies de l'hydrogène dans les spectres de quelques corps.* — Le sodium, de même que l'indium métallique, semble contenir de l'hydrogène. M. Lockyer a trouvé que la vapeur qui provient du sodium, après une distillation longtemps prolongée dans le vide, ne donne pas la raie  $D$  tout près du métal ; un peu loin on la trouve seule, et, au-dessus de tout, on n'aperçoit que les raies de l'hydrogène. Les vapeurs de potassium, illuminées comme celles du sodium par une étincelle électrique, lui ont donné des résultats analogues.

D'autres corps ont fourni au même savant des résultats qui peuvent être interprétés comme les précédents, en faveur de la non-simplicité de ces substances.

Du phosphore chauffé avec du cuivre donne un gaz qui montre le spectre très brillant de l'hydrogène ; chauffé seul dans un tube où le vide a été fait par l'aspirateur de Sprengel, il ne donne rien ; mais placé au pôle négatif d'une pile, dans un tube semblable à celui de la figure 99, il dégage en abondance un gaz qui montre le spectre de l'hydrogène, et qui n'en est pas du phosphore gazeux.

Du magnésium soigneusement préparé donne des colorations splendides d'abord le spectre de l'hydrogène, puis la raie  $D$  (mais non pas celle du sodium, car la raie verte est absente), puis les lignes vertes du magnésium, la raie bleue  $b$ , et enfin divers mélanges de tontes ces raies dès que la température est assez élevée ; la raie  $D$  reste toujours la plus brillante. On a recueilli dans cette expérience 2 volumes seulement ( $1/2$  centimètre cube) d'hydrogène.

Du sodium soigneusement distillé, condensé dans un tube capillaire, et placé dans une cornue, dégage 20 volumes d'hydrogène, le lithium en dégage 100 ; avec l'indium, ce gaz apparaît avant l'échauffement ; le gallium et l'arsenic ne donnent rien ; presque toutes les expériences effectuées dans les mêmes conditions, la substance soumise à l'étude variant seule, ont fini par la rupture du tube. Il importe de rappeler ici les recherches de M. Dumas, relatives aux gaz que les corps solides, les métaux en particulier, peuvent, à la température ordinaire, retenir condensés à leur intérieur (p. 147) ; ces gaz pourraient apporter une cause d'erreur aux expériences précédentes.

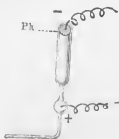


FIG. 99.

#### Différences qui existent entre les corps réputés simples et les corps composés.

Si les recherches que nous venons de résumer permettent de conclure que nos corps réputés simples ne sont pas des éléments véritables, il n'en existe pas

moins certains caractères positifs qui séparent nettement ce que nous regardons actuellement comme des corps simples, des composés qui résultent de leur combinaison. La considération des chaleurs spécifiques va nous permettre d'établir cette différence.

*Chaleurs spécifiques des gaz.* — D'après la loi de Dulong et Petit, tous les gaz simples pris sous le même volume possèdent la même chaleur spécifique, moléculaire (1); elle ne dépend ni de la température ni de la pression, tant qu'on reste dans des limites à l'intérieur desquelles on peut appliquer la loi de Mariotte. La valeur commune de la chaleur spécifique moléculaire, sous pression constante, est 6,82; celle de la chaleur spécifique moléculaire à volume constant 4,83.

Lorsqu'il s'agit des gaz composés, il y a deux cas à distinguer, selon qu'ils sont formés avec ou sans condensation de leurs éléments.

1° Les gaz composés, formés sans condensation, tels que le bioxyde d'azote, l'acide chlorhydrique, l'oxyde de carbone, etc., possèdent la même chaleur spécifique moléculaire que les gaz simples, et, comme pour eux, ces quantités sont indépendantes de la température et de la pression; mais pour ces derniers elle correspond au double de l'équivalent, tandis que pour les gaz composés elle répond à l'équivalent lui-même, de telle sorte que la quantité de chaleur nécessaire pour élever de 1 degré la température de l'équivalent d'un gaz composé, formé sans condensation, est le double ou le quadruple de celle qui est nécessaire pour produire le même effet, sur l'équivalent d'un gaz simple.

2° Les gaz composés, formés avec condensation, ont une chaleur spécifique moléculaire qui, prise sous pression constante ou sous volume constant, est toujours plus grande que la valeur qui correspond aux gaz simples; de plus, cette quantité, au lieu d'être indépendante de la température, augmente rapidement avec elle. C'est là une propriété fondamentale qui distingue les gaz simples des gaz composés.

Ainsi, pour les gaz composés, qu'ils soient formés avec ou sans condensation, l'expérience montre que leur chaleur spécifique rapportée à l'équivalent est toujours notablement supérieure à celle d'un corps simple; cette chaleur spécifique étant déterminée d'ailleurs à température suffisamment élevée pour qu'on puisse regarder les corps considérés comme des gaz parfaits.

Il résulte de là que nos gaz simples ne peuvent pas être regardés comme des composés du même ordre que ceux qui résultent de leur union; si, en effet, l'un d'eux était un composé de cette nature, il faudrait, pour satisfaire à la loi de

(1) On appelle poids moléculaire d'un gaz le poids de ce gaz, qui, dans les mêmes conditions de température et de pression, occuperait le même volume que 2 grammes ou 2 équivalents d'hydrogène, c'est-à-dire 22 litres, 32 à 0° sous 760 millimètres. Le volume moléculaire, ou molécule d'un gaz, est donc, dans des conditions  $t$  et  $H$  telles que la loi de Mariotte puisse s'appliquer,

$v = 22,32 \frac{760}{H} (1 + \alpha t)$ . Le poids moléculaire des gaz simples est double ou quadruple de leur équivalent; celui des gaz composés formés sans condensation est égal à l'équivalent.

La chaleur spécifique moléculaire est la chaleur spécifique rapportée au poids moléculaire. Le nombre qui la mesure, divisé par le poids moléculaire, donne la chaleur spécifique rapportée à l'unité de poids; divisé par le volume moléculaire 22,32, il donne la chaleur spécifique rapportée à l'unité de volume. On distingue d'ailleurs la chaleur spécifique moléculaire à pression constante, et la chaleur spécifique moléculaire à volume constant.

Dulong et Petit, qu'il soit formé sans condensation de ses éléments hypothétiques ; car les gaz composés, formés sans condensation, sont les seuls qui, à toute température et sous même volume, présentent une chaleur spécifique constante, et égale à celle des gaz simples. Mais, d'autre part, le volume moléculaire de ce corps prétendu simple devrait, s'il était un composé formé sans condensation, répondre à un seul équivalent de la substance ; or, le volume moléculaire de tous les corps simples connus représente 2 ou 4 équivalents. Notre hypothèse n'est donc applicable à aucun des corps simples, aucun d'eux ne peut être constitué par la réunion d'un certain nombre d'équivalents des autres éléments connus, semblables ou différents.

*Chaleurs spécifiques des corps solides ou liquides.* — Les mêmes conclusions peuvent être tirées de l'étude des chaleurs spécifiques des corps composés solides, comparées à celles de leurs éléments solides. En effet, les corps simples solides d'une même famille ont la même chaleur spécifique rapportée à leur équivalent, tandis que la chaleur spécifique rapportée à l'équivalent d'un corps composé solide est très voisine de la somme des chaleurs spécifiques de ses éléments. Cela ne permet pas de confondre un corps simple avec un composé doué de propriétés analogues.

En effet, considérons avec M. Berthelot : 1<sup>o</sup> la famille du soufre, dont les éléments analogues ont des équivalents multiples du même nombre 8, tandis que leurs poids moléculaires sont doubles des équivalents, et forment avec l'hydrogène des composés présentant même composition en volume ; 2<sup>o</sup> les carbures éthyléniques, éthylène  $C^4H^4$ , amylène  $C^{10}H^{10}$ , caprylène  $C^{16}H^{16}$ , décylène  $C^{20}H^{20}$ , éthylène  $C^{32}H^{32}$ , etc., corps analogues dont les équivalents sont multiples d'un même nombre  $CH$ , les poids moléculaires identiques aux équivalents, et qui, en s'unissant avec 2 équivalents d'hydrogène, forment des hydrures dont les propriétés et la composition sont très semblables. A première vue, il semble qu'il y ait des analogies sérieuses entre la série des carbures et celle des éléments, soufre, etc., et qu'on soit autorisé à comparer la première à la seconde ; mais toute analogie disparaît quand on examine comparativement les chaleurs spécifiques. En effet, celles du soufre, etc., rapportées à l'unité de poids, sont inversement proportionnelles aux équivalents et aux poids moléculaires de ces corps, c'est-à-dire que leur chaleur spécifique moléculaire est la même. Au contraire, les chaleurs spécifiques rapportées à l'unité de poids, des carbures éthyléniques, pris sous le même état physique, sont égales entre elles, c'est-à-dire que les chaleurs spécifiques moléculaires de ces corps polymères sont multiples les uns des autres, et proportionnelles aux équivalents de ces polymères.

Ainsi, tandis que des corps simples analogues, dont les équivalents sont multiples les uns des autres, ont sensiblement la même chaleur spécifique moléculaire, cette quantité, dans des composés polymères, est un multiple de la chaleur moléculaire des corps non condensés, pris sous le même état. Il n'est donc pas possible de regarder les corps simples analogues, dont les équivalents sont multiples de celui d'un des termes de la série, comme des composés polymères dérivés de l'un d'entre eux.

Enfin, on ne peut pas davantage s'arrêter à l'hypothèse d'un corps simple

solide, dont l'équivalent serait la somme des équivalents de deux autres éléments. En effet, les carbures éthyléniques présentent, précisément entre leurs équivalents, cette relation numérique ; or, tandis que les chaleurs spécifiques des corps simples d'un même groupe ont la même valeur, celles des radicaux composés d'une même série sont très sensiblement égales à la somme de celles de leurs composants, pris sous le même état ; dès lors la grandeur des chaleurs spécifiques moléculaires suffit pour établir la complexité des radicaux eux-mêmes. On peut en dire autant des combinaisons de ces radicaux, les composés analogues formés par les éléments simples, ayant à peu près la même chaleur spécifique moléculaire, tandis que les composés du même ordre analogues entre eux, formés par les radicaux composés offrent des chaleurs moléculaires qui s'accroissent proportionnellement aux poids moléculaires.

L'étude des chaleurs spécifiques conduit donc à trouver des distinctions bien nettes entre les corps aujourd'hui qualifiés de corps simples, et les composés proprement dits. Cette opposition entre les propriétés des éléments et celles de leurs composés, montre qu'aucun des corps simples actuels ne peut être regardé comme une combinaison du même ordre que celles qui se forment sous nos yeux. La décomposition de nos corps simples devra donc être accompagnée très probablement de phénomènes d'une autre nature que ceux qui sont corrélatifs de la destruction des composés ordinaires ; soit que cette décomposition ait lieu, comme cela paraît résulter des expériences et des observations de M. Lockyer, par des forces agissant dans les espaces célestes, soit qu'une découverte nouvelle, semblable à celle de la pile, vienne ouvrir aux savants de nouveaux horizons.

En admettant l'unité de la matière, rien n'oblige au reste à regarder les éléments actuels comme devant se séparer en éléments plus simples s'ajoutant les uns aux autres pour former les premiers, ou comme devant être des multiples d'une même substance plus ou moins condensée. Un corps simple pourrait, d'après M. Berthelot, être décomposé de telle manière, qu'au moment de sa destruction il se transformerait subitement en un ou en plusieurs corps identiques ou analogues à nos éléments actuels, mais sans que les équivalents des nouveaux éléments offrent avec celui de l'ancien une relation simple ; seul, le poids absolu de la matière devrait demeurer constant, dans la série des transformations.

*Comparaison des éléments à masse chimique considérable avec certains composés.* — Des considérations relatives à la masse chimique des éléments et à la chaleur de formation de leurs composés, ont conduit M. Berthelot à penser qu'il est possible d'admettre que la matière primordiale dont les condensations multiples paraissent constituer nos éléments actuels, perd une dose d'énergie d'autant plus grande qu'elle forme un élément plus condensé ; par suite, la réserve d'énergie inhérente aux corps simples, et qui se dépense par degrés dans la formation de leurs combinaisons sera plus grande, toutes choses égales d'ailleurs, dans les éléments dont l'équivalent est faible, que dans ceux qui en ont un considérable.

Si, d'autre part, on examine les composés formés en proportions multiples, on constate que la quantité de chaleur dégagée par les combinaisons successives

de deux éléments ou de deux corps déjà composés eux-mêmes, va d'ordinaire en diminuant à mesure que l'un des éléments s'accumule dans les composés successifs. Il en résulte que le travail principal a été le plus souvent accompli dans le premier acte qui a rapproché des particules hétérogènes; ainsi :

$\{ \text{AzO}^3 + \text{O} = \text{AzO}^4 \text{ gazeux, dégage} \dots \dots \dots$	10,5 calories.
$\{ \text{AzO}^3 \text{ gaz} + \text{O} = \text{AzO}^4 \text{ gazeux, dégage} \dots \dots \dots$	8,5 —
$\{ \text{AzO}^3 \text{ gaz} + \text{O} = \text{AzO}^5 \text{ gaz, dégage} \dots \dots \dots$	2,0 —
$\{ \text{Hg}^2 \text{ solide} + \text{Br solide} = \text{Hg}^2\text{Br solide, dégage} \dots$	35,0 —
$\{ \text{Hg}^2\text{Br solide} + \text{Br solide} = \text{Hg}^2\text{Br}^2 \text{ solide, dégage} \dots$	17,6 —
$\{ \text{Sn solide} + \text{Br solide} = \text{SnBr solide, dégage} \dots$	34,4 —
$\{ \text{SnBr solide} + \text{Br solide} = \text{Sn}^2\text{Br}^2 \text{ solide, dégage} \dots$	16,1 —

Une conséquence de ce fait, est que les systèmes composés ont en général une stabilité d'autant moindre qu'ils sont eux-mêmes plus complexes. A la limite, les derniers composés de chaque série sont formés avec des dégagements de chaleur très faibles, autant qu'ils résultent d'une action chimique, car si l'on considère les composants pris sous des états différents, on recueille toute la chaleur due au changement d'état, laquelle est en raison directe du nombre d'équivalents fixés dans le composé.

On le voit, ces considérations semblent établir un rapprochement entre les éléments à masse chimique considérable, et certains corps composés.

**Recherches de M. Lockyer.** — *Raies du fer dans le soleil.* — Nous avons vu plus haut (p. 473-478) quels arguments on peut tirer de l'étude comparée des spectres, relativement à la nature des corps prétendus simples; un récent travail de M. Lockyer (*Comptes rendus*, XCII, 904) vient d'apporter de nouvelles et importantes découvertes se rapportant au même sujet. Ces recherches portent sur le spectre compliqué du fer; M. Lockyer a pris les raies signalées par Kirschhoff, Angström, Thalén, Huggins, et lui-même, raies concordant exactement sous le rapport des longueurs d'onde, et a étudié en même temps les raies de Fraunhofer, qui coïncident avec celles fournies par le fer.

En notant avec soin les intensités présentées par les raies dans les divers cas examinés, ce savant a obtenu pour la région limitée du spectre solaire comprise entre les raies D et F, sur laquelle ses études ont porté d'une façon toute particulière, une série de cartes qui présentent entre elles des différences très frappantes. Le spectre du fer dans l'arc voltaïque ressemble de très près aux parties du spectre solaire données par ce métal. Il y a de sérieuses différences dans les intensités quand on remplace l'arc voltaïque par l'épincelle que fournit une grande bobine d'induction montée en tension; le nombre des raies est considérablement réduit, et, dans beaucoup de cas, les intensités sont interverties, quelques lignes faibles devenant très brillantes, tandis que des lignes brillantes pâlissent.

On admet ordinairement que la présence du fer dans le soleil est démontrée par la similitude de longueur d'onde qui existe entre les raies de Fraunhofer et celles du fer. Mais si l'on cherche à préciser nettement les conditions expérimentales dans lesquelles le spectre du fer a été produit, et à comparer aussi

l'intensité des raies de Fraunhofer avec celles du fer, on reconnaît bientôt que la similitude de longueur d'onde et d'intensité des deux systèmes de raies n'était exacte dans aucun des nombreux cas indiqués.

M. Lockyer, après s'être livré à cette comparaison minutieuse de la position et de l'intensité des raies, a consulté toutes les observations faites, depuis novembre 1879, des raies du fer qui paraissent affectées dans les taches et dans les protubérances solaires. Après avoir discuté ces observations et tracé les cartes correspondantes, il est arrivé aux conclusions suivantes :

1° Les raies élargies dans les taches, petites ou grandes, ne sont pas nombreuses ; des raies connues pour se produire quand le fer métallique est volatilisé, il n'y en a pas plus de 10 pour 100 qui soient fortement changées. Ce fait seul est un argument en faveur de la dissociation du fer dans le soleil, car on trouve que l'opinion d'après laquelle la complexité du spectre s'accroît en même temps que la température, ne s'applique pas du tout aux hautes températures.

2° Si l'on compare les observations des protubérances faites par M. Tacchini depuis 1872, avec une centaine de taches du soleil observées par M. Lockyer, en se bornant à la région comprise entre *b* et *F*, on constate que les spectres des taches et ceux des protubérances n'ont pas une seule raie du fer en commun ; de sorte que si l'on ne connaissait pas le spectre du fer, et si l'on appliquait aux taches et aux protubérances les premiers principes de l'analyse spectrale, on attribuerait les spectres des taches et ceux des protubérances à deux corps parfaitement différents.

3° L'étude des raies, qui dans les spectres des taches sont les plus épaisses, montrent que les vapeurs par lesquelles elles sont produites présentent une grande complexité. On ne peut, en effet, disposer ces raies en séries continues, comme on le devrait faire s'il ne s'agissait que de dissociations successives de molécules similaires, et comme on le peut faire dans les cas de la vapeur de carbone.

4° Les raies observées par M. Tacchini dans les spectres des protubérances, sont en général celles qui se montrent les plus brillantes, quand on fait usage d'une puissante bobine d'induction. Ces raies se voient dans les spectres d'autres substances que le fer, quand les raies caractéristiques du fer aux mêmes températures sont absolument invisibles.

5° Un grand nombre de raies, que l'on voit élargies dans les spectres des taches, sont des raies observées dans le spectre de la vapeur de fer produite par le chalumeau à gaz oxygène et hydrogène.

La dissimilitude complète des spectres des taches et protubérances, en ce qui concerne les raies du fer, conduit M. Lockyer à conclure que le spectre solaire est la résultante des absorptions produites dans les diverses régions de son atmosphère, région des taches, région des protubérances, etc. Par contre, il est évident que si des simplifications sont produites dans nos laboratoires par l'action de la température, le spectre que nous obtenons est un résultat de telles simplifications, vu que nous partons toujours du métal solide et froid. On peut regarder les protubérances et les taches solaires comme de puissants fourneaux régénérateurs disposés de sorte qu'il n'y puisse pénétrer aucune trace de métal solide, et alimentés, les uns par les basses régions de l'atmosphère solaire qui

sont les plus chaudes, les autres par les régions élevées qui sont les plus froides de telle sorte que la température des protubérances et celle des taches doivent différer énormément. Cette conception permet d'arriver à une facile explication des phénomènes.

Quant à l'hypothèse qui consiste à douer une molécule de fer de propriétés telles qu'elle change complètement de spectre à chaque température, M. Lockyer la regarde comme définitivement ruinée par les observations que voici :

Il est généralement admis aujourd'hui, d'après les idées émises par Doppler en 1842, que le déplacement d'un point lumineux, s'éloignant ou s'approchant de l'observateur, produit une modification dans la longueur de l'onde. Ce principe, combiné avec ceux de l'analyse spectrale, conduit à conclure que les raies d'une substance qui existe dans une étoile en mouvement seront déplacées par rapport à celles qu'on obtient avec la même substance sur la terre ; la grandeur du déplacement dépend de la vitesse de l'étoile dans la direction du rayon visuel de l'observateur. Cette théorie paraît confirmée par les observations des courbures dans les raies des protubérances du soleil, et précisément les dernières observations de M. Lockyer concernent le degré de mouvement des vapeurs dans les taches solaires, considéré comme étant indiqué par le changement de réfrangibilité des raies. Si toutes les raies du fer dans une tache étaient produites par de la vapeur de fer animée d'une vitesse de 40 kilomètres par seconde, cette vitesse serait accusée par un changement de réfrangibilité de toutes les raies ; or, ce savant a trouvé qu'il n'en est pas ainsi. Non seulement on constate divers mouvements indiqués par certaines raies, mais on observe dans les degrés de mouvement les mêmes inversions que dans la largeur des raies, phénomènes qui ne s'expliquent aisément que si l'on admet la dissociation du métal. Ainsi, par exemple, dans les taches visibles le 24 décembre, le 1<sup>er</sup> et le 6 janvier, un certain nombre de raies du fer apparaissaient contournées, tandis que d'autres restaient droites ; dans la tache du 1<sup>er</sup> janvier, les deux composantes mêmes de la raie D indiquaient différents degrés de mouvement. Le tableau suivant résume les faits observés :

	Raies du fer indiquant du mouvement.	Raies du fer visibles dans le même champ, inaltérées.
24 décembre 1880.....	5403,2	—
— .....	5404,8	5410,0
— .....	5409,0	5414,5
— .....	5408,8	»
— .....	5396,0	»
— .....	5370,5	»
— .....	5369,9	5366,5
— .....	4919,8	»
— .....	4918,0	4923,0
— .....	5142,2	5269,8
— .....	5138,5	5268,5
— .....	5269,8	5323,5
— .....	5268,5	5327,0 (double)
1 <sup>er</sup> janvier 1881.....	5323,5	5269,8
— .....	5327,0	5268,5
6 janvier 1881.....	4919,8	»
— .....	4918,0	4923,5



La figure 100 représente la manière dont se comportent trois raies du fer dont les longueurs d'onde sont 4918, 4919,7 et 4923,2. En les appelant A, B, C, on constate que :

Dans le spectre solaire, B est la plus large (1).

Dans l'arc, C est absent (2).

Avec une bobine montée en quantité avec condensateur, B est la plus large (3).

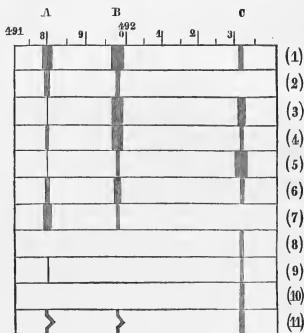


FIG. 100.

Avec une bobine montée en quantité sans condensateur, C est à peine visible (4).

Avec la bobine montée en intensité avec condensateur, C est de beaucoup la plus large (5).

Avec la bobine montée en intensité sans condensateur, C est mince (6).

Sur 100 taches, on a vu A et B 73 fois sans C, et l'on n'a jamais vu C augmenter de largeur (7).

Dans les protubérances, M. Tacchini a vu C seul dans 52 pour 100 de celles qu'il a observées; il n'a jamais vu A et B (8).

Young a vu A et C dans les protubérances, sans B au moment du maximum de la période des taches solaires (9). Il a trouvé C seul dans le spectre de la pénombre d'une tache, le 5 août 1872 (10).

Enfin, M. Lockyer a vu A et B indiquant un mouvement dans les vapeurs du fer, tandis que C indiquait un repos (11).

Il résulte de l'ensemble de ces observations que les raies de Fraunhofer,

parmi lesquelles se voient A, B et C, doivent provenir, C, des régions chaudes des protubérances, B et A, des régions plus froides des taches. Il ne paraît pas y avoir de place où les vapeurs puissent produire ensemble A, B et C. M. Lockyer en conclut, en définitive, qu'il n'y a pas de fer dans le noyau du soleil, mais seulement ses constituants; ceux-ci existent à différents niveaux dans son atmosphère, et produisent des formes plus complexes par la condensation.

**Idées générales sur la constitution de la matière.** — En définitive, il demeure établi que la matière pondérable n'est pas la seule dans l'univers, et qu'elle nage en quelque sorte au milieu de la matière non pesante, qui est peut-être la cause unique de tous les faits de la nature. L'étude des longueurs d'onde des différentes sortes de lumière a permis de reconnaître que non seulement les particules empruntées aux divers échantillons des corps pesants qui constituent notre globe subissent les mêmes périodes de vibration, mais aussi que de la lumière vibrant identiquement de la même manière est émise par le soleil et les autres étoiles. Ainsi nous sommes assurés que des particules de même nature que celle de nos éléments terrestres existent dans ces régions éloignées, ou du moins qu'elles y existaient quand fut émise la lumière qui nous les fait voir; que chacun de ces mondes est constitué avec des premiers éléments identiques entre eux, et à ceux que nous trouvons sur notre planète.

D'autre part, l'étude de l'éther, de sa matérialité, des échanges continuels de mouvement qui s'effectuent entre lui et la matière pesante, nous démontre que cette matière, répandue dans tout l'univers, au dehors comme au dedans des corps qui pèsent, est, par ses mouvements, la cause de tous les phénomènes observables; nous voyons que la substance éthérée ne diffère par aucun caractère essentiel de la matière commune; inerte comme elle, elle est, comme elle aussi, soumise à toutes les lois de la mécanique, et elle ne représente qu'une condition particulière de la matière, différant de l'état sous lequel celle-ci constitue les corps pesants. Notre complète ignorance, relativement à la constitution de l'éther ou de la matière pesante, ne nous permet encore que des hypothèses sur leur nature intime; celle d'une matière pondérable formée par des condensations diverses de l'éther, identique au fond, quoique diverse en ses apparences, est ce qu'il y a de plus vraisemblable; les diverses formes étant caractérisées chacune par un mode particulier de mouvement, et telles qu'aucune d'entre elles ne puisse être définie d'une manière absolue comme le point de départ de toutes les autres.

Il resterait à rendre compte de la transformation de l'éther en particules soumises à l'action de la gravité; bornons-nous à citer ici l'idée que M. Thomson s'en est faite: Après avoir étudié les couronnes de fumée que donnent, en s'élevant dans l'air, les bulles d'hydrogène phosphoré spontanément inflammable, après avoir examiné les circonstances dans lesquelles elles se produisent et les actions réciproques qu'elles exercent, ce savant a démontré qu'un pareil système de mouvement, une fois produit dans un milieu gazeux parfait, ne pourrait pas se détruire; il a cru pouvoir conclure de ses recherches que l'éther devient matière pesante, quand, par une cause inconnue, ses particules se trouvent animées de ce genre de mouvement.

Sans nous arrêter à de pures spéculations de l'intelligence, si séduisantes qu'elles puissent être, contentons-nous de constater ce qu'on peut aujourd'hui regarder comme définitivement acquis; les forces mystérieuses, les actions incompréhensibles se sont évanouies l'une après l'autre, le règne des puissances imaginaires est passé, et en dehors de la vie, les différents phénomènes de la nature sont venus se placer tous sous la dépendance d'une cause unique : le mouvement.

Chaque découverte nouvelle est un pas fait vers la lumière, et l'on peut envisager sans témérité, dans un avenir prochain peut-être, le moment où les ténèbres qui enveloppent encore tant de questions vastes et ardues se dissiperont tour à tour. La science a marché avec le temps, comme l'a dit M. Tyndall, « elle doit grandir encore; son développement est nécessaire parce qu'elle conduit à la vérité, et comme telle, elle saura se faire reconnaître forcément, sinon accepter comme alliée fidèle, par ceux qui, maintenant encore, s'efforcent de décrier son influence et de décourager ses progrès ».

## BIBLIOGRAPHIE

- ALEXANDRE D'APHRODISIE. — *Questiones naturæ*, liv. II. *Commentaire des météorologiques*.  
 ARISTOTE. — *Metaphysica*. Liv. I, chap. IV.  
 — *De generatione et corruptione*. Liv. I, chap. II et VIII.  
 — *De cælo*. Liv. III, chap. IV.  
 — *Physica*. *Commentaire de Simplicius*, 38-336.  
 BARKER. — *The molecule and the atom*.  
 BAUDRIMONT. — Recherches sur la forme des atomes. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], I, 198.  
 BEAUNIS. — La force et le mouvement. *Revue scientifique*, 24 janvier 1874.  
 BELL (Graham). — De la production et de la reproduction du son par la lumière. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], XXI, 399.  
 BERNOULLI (D.). — *Hydrodynamica, sive de viribus et motibus fluidorum commentarii*. 1738.  
 BERTHELOT. — Sur l'existence réelle d'une matière formée d'atomes isolés comparables à des points matériels. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], IX, 423.  
 — *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, I, chap. IX.  
 — Sur quelques relations générales entre la masse chimique des éléments, et la chaleur de formation de leurs combinaisons. *Comptes rendus*, XC, 1511; XCI, 17.  
 BERZELIUS. — Considérations sur la composition des atomes organiques. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], LIV, 5.  
 BIOT. — Mémoire sur la chimie atomique. *Comptes rendus*, XI, 620.  
 BRAME. — Sur la structure des corps. *Comptes rendus*, XXXVII, 190.  
 BRASSEUR. — Des fonctions et de la destination de l'atome. *Comptes rendus*, LVII, 708.  
 BREGUET. — Sur les expériences photophoniques de MM. Bell et Tainter. *Comptes rendus*, XCI, 595.  
 CAUCHY. — Sur la densité de l'éther. — *Exercices d'analyse et de physique mathématique*, I.  
 — Mémoire sur la constitution des molécules intégrantes et les mouvements atomiques des corps cristallisés. *Comptes rendus*, IX, 558.  
 — Limites des corps considérés comme des systèmes de molécules. *Comptes rendus*, VIII, 374-432, 457.  
 COUPER. — Note sur une nouvelle théorie chimique. *Comptes rendus*, XVI, 1157.  
 CROOKES. — Sur la constitution de la matière à l'état ultra-gazeux. *Comptes rendus*, XCI, 108.  
 — Sur la matière radiante. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], XIX, 204.  
 DESPREZ. — Expériences sur quelques métaux et sur quelques gaz. *Comptes rendus*, XLVII, 746; XLIX, 362.  
 DEMAS. — Sur deux classes particulières d'atomes organiques. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], LVII, 92.  
 — *Leçons de philosophie chimique professées au Collège de France*. 1837.  
 DUPRÉ (A.). — Sur le nombre des molécules contenues dans l'unité de volume. *Comptes rendus*, LXII, 39.

- FULLEBORN. — *Liber de Xenophane, Zenone, etc.* (in-4°, Halle, 1789).
- GAUDIN. — L'architecture du monde des atomes.
- Morphogénie moléculaire. *Comptes rendus*, LXII, 423; LXIII, 673; LIV, 861; LV, 692; LXVII, 889, 1226.
- Sur le groupement des atomes dans les molécules et les causes les plus intimes des formes cristallines. *Comptes rendus*, XLV, 920; XXXIV, 168.
- Représentation de la molécule de sulfate chlorostychnique. *Comptes rendus*, LXI, 483, 914.
- GRAMAM. — Idées spéculatives sur la constitution de la matière. *Philosoph. magazine*, [4], XXVII, 81; *Ann. de chim. et de phys.*, [4], I, 502; II, 547.
- GROVE. — *Corrélation des forces physiques*. Traduction de l'abbé Moigno. (Paris, 1856.)
- GULDBERG. — Sur la théorie moléculaire des corps. *Comptes rendus*, LXV, 945.
- HEINRICHS (G.). — Mécanique des atomes (Copenhague, 1855) *Comptes rendus*, XLIII, 1205.
- HERAPATH. — *Physique mathématique*, 1847.
- HÖFFER. — *Histoire de la chimie*, I.
- KUNDT et WARBURG. — Sur la nature de la vapeur mercurielle. *Pogg. Ann.*, CLVIII, 356.
- LAMÉ. — De l'existence de l'éther. *Théorie mathématique de l'élasticité*, 1852, 327.
- Sur la densité de l'éther. *Journal de l'École polytechnique*, XIV, 23<sup>e</sup> cahier, 249.
- LAURENT. — Rapports qui existent entre la constitution des corps et leur forme cristalline. *Comptes rendus*, XV, 350.
- Théorie des combinaisons organiques. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], LXI, 125.
- Sur les mouvements vibratoires de l'éther. *Comptes rendus*, XX, 529, 1168.
- LOCKYER. — Sur de nouvelles raies du calcium. *Ann. de chim. et de phys.*, [5], VII, 569; *Comptes rendus*, LXXXII, 660.
- Recherches sur les rapports de l'analyse spectrale avec le spectre du soleil. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 148.
- Sur les raies de la vapeur de sodium. *Comptes rendus*, LXXXVIII, 1124.
- Expériences tendant à montrer la nature composée du phosphore. *Comptes rendus*, LXXXIX, 514; *Proceedings of the royal Society*, XXIX, 266.
- Sur les éléments qui existent dans le soleil. *Comptes rendus*, LXXVII, 1347.
- LUCAS. — Mécanique des atomes. *Comptes rendus*, LXVII, 163, 688, 990, 1025, 1222; LXVIII, 1313.
- MAXWELL. — Les molécules des corps. *Revue scientifique*, 18 octobre 1873.
- MENDÉLÉEF. — Du rôle de la cohésion moléculaire dans les réactions chimiques des corps. *Comptes rendus*, LI, 97.
- MITSCHELICH. — Sur deux classes particulières d'atomes, de composés organiques. *Pogg. Ann.*, XXXI, n° 40, 1834.
- MOUTIER. — Relation qui existe entre la cohésion d'un composé et celle de ses éléments. *Comptes rendus*, LXVI, 606.
- PERSOZ. — Quelques propositions sur la chimie moléculaire. *Comptes rendus*, V, 614.
- Mémoire sur l'état moléculaire des corps composés, et nouvelle théorie moléculaire. *Ann. de chim. et de phys.*, [2], LX, 413; LXXI, 411.
- PLATON. — *Timée*.
- PLETARQUE. — *De placitis philosophorum*. Liv. I, chap. XXVI.
- QUINCKE. — Sur la distance à laquelle s'exercent les forces moléculaires. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XVIII, 499.
- SECCHI (A.). — *L'unité des forces physiques*. Édition française originale. 1869.
- STAS. — Recherches de statique chimique. *Ann. de chim. et de phys.*, [4], XXV, 22; [5], III, 145-289.
- THOMPSON (W.). — Les dimensions des atomes. *Revue scientifique*, 16 mars, 1872.
- THOMSON. — Sur la densité possible du milieu lumineux et sur la puissance mécanique d'un mille cubo de lumière solaire. *Comptes rendus*, XXXIX, 529-682.
- TOUCHE. — Moyen de déterminer le poids des molécules des corps cristallisés. *Comptes rendus*, XXXVI, 837.
- TYNDALL. — *La matière et la force*.
- ZANTEDESCHI. — Nouvelle théorie statique et dynamique des minimes ou des molécules. *Comptes rendus*, XXXII, 771.

# INDEX

## CHAPITRE PREMIER

### DE L'ÉLASTICITÉ

INTRODUCTION . . . . .	385
§ 1. — DE L'ÉLASTICITÉ EN GÉNÉRAL . . . . .	389
Coefficients fondamentaux de la théorie de l'élasticité . . . . .	390
Solides . . . . .	390
Liquides. . . . .	391
§ 2. — ÉLASTICITÉ DES SOLIDES. . . . .	392
§ 3. — ÉLASTICITÉ DES LIQUIDES. . . . .	392
§ 4. — ÉLASTICITÉ DES GAZ . . . . .	393
Loi de compressibilité des gaz. . . . .	393
Expériences de Mariotte. . . . .	393
Expériences anciennes . . . . .	395
Expériences de Dulong et Arago . . . . .	397
Expériences de Pouillet. . . . .	398
Imperfections de la méthode de Dulong et Arago. . . . .	400
Expériences de Regnault . . . . .	400
Expériences de M. Cailletet . . . . .	407
Appareils manométriques. . . . .	408
Mesure des volumes . . . . .	410
Appareil producteur des hautes pressions. . . . .	410
Nouvelle méthode de compression et de mesures . . . . .	412
Expériences sous de faibles pressions . . . . .	414
Expériences de MM. Mendéléef et Kirpitschoff. . . . .	414
Expériences de MM. Mendéléef et Hemilian . . . . .	414
Expériences de M. Amagat . . . . .	415
Expériences à températures élevées. . . . .	415
Loi véritable de compressibilité des gaz . . . . .	416
Réduction de la loi de Mariotte, de la constitution mécanique des gaz. . . . .	417
Caractère approximatif de la loi. . . . .	418
Évaluation de la vitesse de translation des particules des gaz . . . . .	419
Gaz parfaits. — Recherches de M. Clausius . . . . .	419
Gaz imparfaits. — Recherches de M. Blaserna . . . . .	422

Relations entre l'état d'un corps et la vitesse de ses particules . . .	424
BIBLIOGRAPHIE . . . . .	425

## CHAPITRE II

### DES CHANGEMENTS D'ÉTAT

§ 5. — PASSAGE DE L'ÉTAT SOLIDE A L'ÉTAT LIQUIDE. — FUSION . . . . .	427
Fusion . . . . .	427
Lois de la fusion . . . . .	427
Substances réfractaires . . . . .	428
Expériences de Despretz . . . . .	428
Expériences de M. H. Sainte-Claire Deville . . . . .	428
Combustion de liquides . . . . .	428
Combustion du charbon . . . . .	429
Emploi du chalumeau à gaz . . . . .	429
Fours et grilles à pétrole . . . . .	431
Points de fusion de quelques corps . . . . .	432
Changements de volume qui accompagnent la fusion . . . . .	433
Évaluation de la variation de volume qui accompagne le changement d'état .	434
Expériences sur la glace . . . . .	434
Expériences de M. H. Kopp . . . . .	434
Des causes qui font varier le point de fusion . . . . .	435
Influence de la pression . . . . .	435
Vérification des données théoriques . . . . .	437
Expériences de M. Thomson . . . . .	437
Expériences de M. Mousson . . . . .	438
Expériences de M. Bunsen . . . . .	439
§ 6. — PASSAGE DE L'ÉTAT SOLIDE A L'ÉTAT LIQUIDE. — DISSOLUTION . . . . .	440
Dissolution . . . . .	440
Variation de la solubilité avec la température . . . . .	441
Phénomènes thermiques qui accompagnent la dissolution . . . . .	442
Expériences de M. Berthelot . . . . .	442
Des causes qui font varier la solubilité . . . . .	443
Influence de la nature du corps . . . . .	443
Influence des substances déjà dissoutes . . . . .	445
Influence d'un second dissolvant . . . . .	445
Influence de la pression . . . . .	446
Influence de l'état moléculaire de la substance soluble . . . . .	446
BIBLIOGRAPHIE . . . . .	447
§ 7. — PASSAGE DE L'ÉTAT LIQUIDE A L'ÉTAT SOLIDE. — SOLIDIFICATION D'UNE MATIÈRE FONDUE . . . . .	448
Solidification . . . . .	448
Lois de la solidification . . . . .	448
Corps réfractaires . . . . .	449
Changements de volume qui accompagnent la solidification . . . . .	449
De la surfusion . . . . .	449
Surfusion de l'eau . . . . .	449

Expériences de M. Dufour . . . . .	450
Surfusion des métaux . . . . .	451
Caractères des liquides surfondus . . . . .	452
Chaleur dégagée au moment de la solidification . . . . .	452
Influence de l'état moléculaire du corps sur sa température de fusion . . . . .	453
Détermination de la température de fusion d'un corps . . . . .	453
<b>§ 8. — PASSAGE DE L'ÉTAT LIQUIDE A L'ÉTAT SOLIDE. — SOLIDIFICATION D'UNE MATIÈRE DISSOUE . . . . .</b>	<b>455</b>
Cristallisation . . . . .	455
De la sursaturation . . . . .	455
Expériences de Lœwel . . . . .	455
Expériences de M. Gernez . . . . .	456
Expériences de M. Lecoq de Boisbaudran . . . . .	457
Préparation et propriétés des liqueurs sursaturées . . . . .	458
Congélation des solutions salines . . . . .	459
Sels anhydres . . . . .	459
Sels hydratés . . . . .	460
Congélation des solutions alcooliques . . . . .	461
Congélation des solutions gazeuses . . . . .	462
Changement de volume qui accompagne la solidification d'un corps dissous . . . . .	462
<b>BIBLIOGRAPHIE . . . . .</b>	<b>462</b>
<b>§ 9. — PASSAGE DE L'ÉTAT LIQUIDE A L'ÉTAT GAZEUX. — ÉVAPORATION . . . . .</b>	<b>464</b>
Passage de l'état liquide à l'état gazeux . . . . .	464
Expériences de Dalton . . . . .	464
Tension maximum des vapeurs . . . . .	466
Variations de la loi des tensions maximum aux changements d'état . . . . .	467
Recherches de M. de Mondésir . . . . .	467
Des tensions maximum aux températures élevées . . . . .	469
Des tensions maximum dans les gaz . . . . .	469
Évaporation . . . . .	470
Causes qui influent sur la rapidité de l'évaporation . . . . .	470
Tensions des vapeurs émises par les solutions salines . . . . .	471
<b>§ 10. — PASSAGE DE L'ÉTAT LIQUIDE A L'ÉTAT GAZEUX . . . . .</b>	<b>472</b>
Ébullition . . . . .	472
Lois de l'ébullition . . . . .	473
Influence de la pression . . . . .	473
Relation entre la composition chimique et la température d'ébullition . . . . .	475
Des causes qui font varier le point d'ébullition . . . . .	475
Influence de la nature et de l'état des parois du vase . . . . .	475
Influence des limailles métalliques . . . . .	476
Influence d'un gaz dissous . . . . .	477
Expériences de M. Donny . . . . .	477
Expériences de M. Dufour . . . . .	478
Préparation et propriétés des liquides surschauffés . . . . .	479
Expériences de M. Dufour . . . . .	479
Expériences de M. Gernez . . . . .	481
Conception théorique de l'ébullition . . . . .	482
Explication de quelques phénomènes . . . . .	484
Détermination des températures d'ébullition . . . . .	485

Appareil de M. Berthelot . . . . .	485
Méthode de MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost . . . . .	486
<b>Ébullition des dissolutions salines . . . . .</b>	487
<b>Ébullition des mélanges de liquides . . . . .</b>	489
Recherches de M. Berthelot . . . . .	489
Expériences de MM. I. Pierre et Puchot . . . . .	491
Expériences de MM. Vincent et Delachanal . . . . .	491
Mécanisme de l'ébullition . . . . .	492
<b>Évaporation des liquides surchauffés . . . . .</b>	493
<b>Phénomènes de catéfaction . . . . .</b>	493
Intervalle compris entre le liquide et la surface chaude . . . . .	494
Température du globule . . . . .	495
Mouvements du globule . . . . .	496
Conditions diverses du phénomène . . . . .	496
§ 11. — <b>PASSAGE DE L'ÉTAT LIQUIDE A L'ÉTAT GAZEUX. — RETOUR A L'ÉTAT GAZEUX D'UN GAZ DEvenu LIQUIDE PAR VOIE DE DISSOLUTION . . . . .</b>	497
<b>Sursaturation des gaz . . . . .</b>	497
Expériences de M. Berthelot . . . . .	497
Expériences de M. Gernez . . . . .	498
Analogies entre les solutions gazeuses sursaturées et les liquides surchauffés . . . . .	498
Chaleur latente de volatilisation . . . . .	499
<b>BIBLIOGRAPHIE . . . . .</b>	499
§ 12. — <b>PASSAGE DE L'ÉTAT GAZEUX A L'ÉTAT LIQUIDE. — CONDENSATION DES VAPEURS . . . . .</b>	501
<b>Condensation des vapeurs . . . . .</b>	501
Distillation . . . . .	502
Détente . . . . .	503
§ 13. — <b>PASSAGE DE L'ÉTAT GAZEUX A L'ÉTAT LIQUIDE. — LIQUÉFACTION DES GAZ . . . . .</b>	504
<b>Expériences anciennes . . . . .</b>	504
Expériences de Cagniard de Latour . . . . .	504
Premières expériences de Faraday . . . . .	505
Expériences de Thilorier . . . . .	505
Expériences de Pouillet et de Natterer . . . . .	507
Secondes expériences de Faraday . . . . .	508
Expériences d'Aimé . . . . .	509
<b>Expériences récentes . . . . .</b>	510
Expériences de M. Berthelot . . . . .	510
Insuffisance de l'augmentation de pression pour liquéfier les gaz dits permanents . . . . .	511
Expériences de Drion . . . . .	512
Expériences de M. Andrews . . . . .	513
Expériences de M. Cailletet . . . . .	516
Expériences de MM. Drion et Loir . . . . .	520
Expériences de M. Pictet . . . . .	520
Expériences sur l'azote et l'hydrogène . . . . .	521
§ 14. — <b>PASSAGE DE L'ÉTAT GAZEUX A L'ÉTAT LIQUIDE PAR VOIE DE DISSOLUTION . . . . .</b>	522
<b>Action des liquides sur les gaz. — Lois de la dissolution . . . . .</b>	522
Expériences de N. Bunsen . . . . .	523
Expériences de M. Carius . . . . .	525



Expériences de MM. de Khanikoff et Louguine . . . . .	526
<b>Dissolution sous des pressions très élevées . . . . .</b>	526
Expériences de M. Cailletet . . . . .	526
<b>Solubilité des gaz dans les matières en fusion . . . . .</b>	527
Substances vitreuses . . . . .	527
<i>Expériences de M. H. Sainte-Claire Deville . . . . .</i>	527
<i>Expériences de M. Hautefeuille . . . . .</i>	528
Substances métalliques . . . . .	528
Expériences sur la fonte et l'acier . . . . .	528
§ 15. — <b>PASSAGE DE L'ÉTAT SOLIDE A L'ÉTAT GAZEUX . . . . .</b>	529
Corps qui se volatilisent sans fondre . . . . .	529
§ 16. — <b>PASSAGE DE L'ÉTAT GAZEUX A L'ÉTAT SOLIDE . . . . .</b>	529
<b>Sublimation . . . . .</b>	529
<b>Condensation des gaz par les solides. — Voie sèche . . . . .</b>	530
Expériences de Magnus sur le verre . . . . .	530
Expériences de MM. Jamin et Bertrand sur les corps en poudre . . . . .	530
Expériences de Graham sur les métaux . . . . .	531
Expériences de M. Dumas . . . . .	531
<i>Argent . . . . .</i>	531
<i>Aluminium . . . . .</i>	532
<i>Magnésium . . . . .</i>	532
Expériences de MM. Troost et Hautefeuille . . . . .	532
<i>Fontes, fers, aciers . . . . .</i>	532
<i>Nickel et cobalt . . . . .</i>	534
<i>Palladium et métaux alcalins . . . . .</i>	534
Expériences de M. Muller sur la fonte et l'acier . . . . .	534
<b>Condensation des gaz par les solides. — Voie humide . . . . .</b>	535
Expériences sur le palladium et le nickel . . . . .	535
Expériences de M. Cailletet sur le fer . . . . .	536
Propriétés du zinc pur ou amalgamé . . . . .	536
Passivité du fer . . . . .	536
Expériences sur le charbon . . . . .	536
<i>Expériences de de Saussure . . . . .</i>	537
<i>Expériences de Favre et Silbermann . . . . .</i>	537
<i>Expériences de M. A. Smith . . . . .</i>	538
Expériences de M. Joulin sur le charbon . . . . .	538
Expériences de M. Melsens . . . . .	539
§ 17. — <b>CONDENSATION DES LIQUIDES PAR LES SOLIDES . . . . .</b>	539
Propriétés du charbon . . . . .	539
Expériences de M. Debray . . . . .	540
§ 18. — <b>CONDENSATION DES SOLIDES PAR LES SOLIDES . . . . .</b>	540
§ 19. — <b>CONDENSATION DES VAPEURS PAR LES VAPEURS . . . . .</b>	541
<b>BIBLIOGRAPHIE . . . . .</b>	542
§ 20. — <b>CHANGEMENTS D'ÉTAT ACCOMPAGNÉS DE MODIFICATIONS ALLOTRIQUES . . . . .</b>	543
<b>De la tension de transformation . . . . .</b>	543
Expériences de MM. Troost et Hautefeuille . . . . .	543
1° <i>Cyanogène et paracyanogène . . . . .</i>	543
2° <i>Acide cyanique, acide cyanurique et cyamélide . . . . .</i>	545
<i>De la tension de transformation . . . . .</i>	548
3° <i>Phosphore ordinaire et phosphore rouge . . . . .</i>	548

<b>Lois des transformations allotropiques avec changement d'état . . .</b>	551
<b>§ 21. — CHANGEMENTS D'ÉTAT ALLOTROPIQUE SANS CHANGEMENT D'ÉTAT PHYSIQUE . .</b>	553
<b>Métalloïdes . . . . .</b>	553
Soufre . . . . .	553
Sélénium . . . . .	554
Phosphore . . . . .	555
<b>Métaux . . . . .</b>	556
Cuivre . . . . .	556
Plomb . . . . .	556
Étain . . . . .	556
<b>Corps composés . . . . .</b>	557
Oxydes de fer . . . . .	557
Alumine . . . . .	557
Acides arsénieux et antimonieux . . . . .	558
Alliages de rhodium . . . . .	558
Acide sulfurique . . . . .	558
Oxydes . . . . .	558
Iodure de mercure . . . . .	559
<b>Influence de la trempe . . . . .</b>	559
Verre . . . . .	559
Métaux . . . . .	560
<b>Matières gazeuses . . . . .</b>	560
Ozone . . . . .	560
<i>Expériences de MM. Hautefeuille et Chappuis . . . . .</i>	561
Vapeur de soufre . . . . .	563
Chlore . . . . .	563
Polymérisation . . . . .	563
<b>22. — DES TROIS ÉTATS SOLIDE, LIQUIDE ET GAZEUX . . . . .</b>	563
État solide . . . . .	563
État liquide . . . . .	564
État gazeux . . . . .	564
Continuité entre les formes liquide et gaz . . . . .	564
Définition des vapeurs . . . . .	565
Continuité entre les formes liquide et solide . . . . .	565
<b>BIBLIOGRAPHIE . . . . .</b>	566

### CHAPITRE III

#### ACTION DE LA CHALEUR SUR LES CORPS

<b>§ 23. — EFFETS GÉNÉRAUX PRODUITS PAR LA CHALEUR . . . . .</b>	568
<b>Phénomènes généraux . . . . .</b>	568
Capacité calorifique . . . . .	568
Travail intérieur . . . . .	569
Travail extérieur . . . . .	569
Expression de la quantité totale de chaleur qui pénètre dans un corps . .	569
Calcul du travail intérieur . . . . .	570
<b>§ 24. — DES DILATATIONS . . . . .</b>	571

Coefficients de dilatation . . . . .	571
<b>Corps solides . . . . .</b>	572
1° Solides homogènes . . . . .	572
2° Solides cristallisés . . . . .	572
<i>Système cubique . . . . .</i>	573
<i>Système quadratique . . . . .</i>	573
<i>Système hexagonal ou rhomboédrique . . . . .</i>	573
<i>Système du prisme droit à base rectangle, et systèmes obliques . . . . .</i>	573
Coefficients de dilatation d'un certain nombre de corps homogènes ou cristallisés. . . . .	574
<b>Corps liquides . . . . .</b>	575
Dilatation apparente . . . . .	575
Variations de la dilatation avec la température . . . . .	576
<b>Corps gazeux . . . . .</b>	578
Dilatation sous pression constante . . . . .	578
Dilatation sous volume constant . . . . .	578
<b>§ 25. — DE LA DISSOCIATION. . . . .</b>	579
<b>De la tension de dissociation. . . . .</b>	580
<b>Expériences qui établissent la décomposition possible des corps à basses températures . . . . .</b>	580
<b>Décomposition de l'eau . . . . .</b>	581
Méthode de diffusion . . . . .	581
Méthode de dissolution . . . . .	582
Méthode de refroidissement . . . . .	583
Décomposition de l'eau par le platine . . . . .	584
<b>Dissociation de l'acide carbonique . . . . .</b>	585
<b>Dissociation de l'oxyde de carbone . . . . .</b>	585
Emploi du tube chaud et froid . . . . .	585
Action du charbon sur l'oxyde de carbone et sur l'acide carbonique . . . . .	586
Étude des produits gazeux des foyers métallurgiques . . . . .	587
<b>Dissociation de l'acide sulfureux . . . . .</b>	588
<b>Dissociation de l'acide chlorhydrique . . . . .</b>	589
<b>Expériences qui permettent de mesurer la tension de dissociation à diverses températures et d'étudier ses variations . . . . .</b>	589
<b>Dissociation du carbonate de chaux . . . . .</b>	589
Expériences de M. Debray . . . . .	590
<b>Dissociation de l'acide iodhydrique . . . . .</b>	591
Expériences de M. Hautefeuille . . . . .	592
<b>Dissociation des chlorures ammoniacaux . . . . .</b>	593
Expériences de M. Isambert . . . . .	593
<b>Dissociation des composés que l'acide sélénieux forme avec les hydracides . . . . .</b>	594
Expériences de M. A. Ditté . . . . .	594
<b>Dissociation de l'oxyde d'iridium . . . . .</b>	595
Expériences de MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray . . . . .	595
<b>Dissociation de l'hydrate de chlore . . . . .</b>	596
Expériences de M. Isambert . . . . .	596
<b>Relation entre la chaleur de formation d'un composé et sa tension de dissociation . . . . .</b>	596
<b>Dissociation des sels hydratés. — Conditions de l'efflorescence . . . . .</b>	597

<b>Variations de la tension de dissociation dans le cas de plusieurs composés définis successifs . . . . .</b>	598
Expériences de M. Debray . . . . .	598
Expériences de M. Isambert . . . . .	599
<b>Dissociation dans une atmosphère inerte. . . . .</b>	600
§ 26. — <b>DU MAXIMUM DE DISSOCIATION . . . . .</b>	600
<b>Dissociation des chlorures de silicium et de bore. — Volatilisation apparente du silicium et du bore. . . . .</b>	601
<b>Dissociation des acides sélénhydrique et tellurhydrique. — Volatilisation apparente du sélénium et du tellure. . . . .</b>	602
Acide sélénhydrique . . . . .	602
Acide tellurhydrique . . . . .	604
Protochlorure de platine . . . . .	604
Ozone . . . . .	605
Protoxyde d'argent . . . . .	605
§ 27. — <b>ANALOGIES QUE PRÉSENTENT LES PHÉNOMÈNES DE DISSOCIATION, DE VAPO- RISATION ET DE TRANSFORMATION. . . . .</b>	606
§ 28. — <b>DE QUELQUES CONSÉQUENCES DES PHÉNOMÈNES DE DISSOCIATION. . . . .</b>	607
<b>Distinction entre une dissolution gazeuse et une combinaison. . . . .</b>	607
Expériences de M. Isambert. . . . .	607
Charbon . . . . .	607
Dissolution d'ammoniaque . . . . .	607
Expériences de MM. Troost et Hautefeuille. . . . .	608
Hydruure de palladium . . . . .	608
Hydruure de sodium . . . . .	609
Hydruure de potassium . . . . .	610
<b>Explication de quelques réactions chimiques . . . . .</b>	610
Préparation du potassium par la méthode de Gay-Lussac et Thénard. . . . .	611
Décomposition des sulfures par l'acide carbonique et action inverse . . . . .	611
<b>Phénomènes de cristallisation produits sous l'influence des agents dits minéralisateurs. . . . .</b>	612
Expériences de M. H. Sainte-Claire Deville. . . . .	612
Rôle des agents minéralisateurs . . . . .	614
<b>De la mesure des températures. . . . .</b>	614
Expériences de M. Lamy. . . . .	614
<b>De la température de combustion. . . . .</b>	615
Température vraie de combustion. . . . .	616
Mesure de la température de combustion . . . . .	616
Expériences de MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray. . . . .	616
Expériences de M. Bunsen . . . . .	617
Recherches de M. Berthelot . . . . .	619
Température des flammes. — Expériences de M. H. Sainte-Claire Deville. Distribution de la chaleur dans la flamme. . . . .	620
Composition de la flamme à diverses hauteurs. . . . .	620
Analogie entre une flamme et un jet de vapeur. . . . .	621
Influence de la pression sur la température de combustion. . . . .	623
§ 29. — <b>DE LA DÉCOMPOSITION DES COMPOSÉS INDIRECTS SOUS L'INFLUENCE DE LA CHALEUR. . . . .</b>	624
§ 30. — <b>DE LA DISSOCIATION PAR VOIE DE DISSOLUTION . . . . .</b>	625
<b>Décompositions effectuées par un dissolvant . . . . .</b>	625
Chlorure d'aluminium. . . . .	626

Carbonates et borates. . . . .	626
Aluns. . . . .	626
Sels ammoniacaux . . . . .	626
<b>Dissociation des sels par l'eau . . . . .</b>	627
Dissociation du sulfate de mercure. . . . .	627
<i>État d'équilibre correspondant à une température donnée . . . . .</i>	627
<i>Influence de la température. . . . .</i>	632
<i>Influence des substances étrangères dissoutes. . . . .</i>	632
Dissociation du nitrate de bismuth . . . . .	633
Dissociation du sous-nitrate de bismuth. . . . .	634
Dissociation du sesquichlorure d'antimoine . . . . .	634
Dissociation de l'oxychlorure d'antimoine. . . . .	635
Dissociation de l'oxychlorure de calcium . . . . .	635
Dissociation du sulfate double de potasse et de chaux. . . . .	635
Dissociation du sulfate double de potasse et de plomb . . . . .	639
Dissociation du sulfate double d'ammoniaque et de plomb . . . . .	639
<b>Dissociation par des dissolutions salines. . . . .</b>	639
<b>Dissociation par des liquides autres que l'eau. . . . .</b>	640
Dissociation de l'oxychlorure de calcium par divers alcools . . . . .	640
<i>Alcool éthylique. . . . .</i>	640
<i>Alcool butylique . . . . .</i>	641
<i>Alcool amylique. . . . .</i>	641
<i>Alcool propylique . . . . .</i>	641
<b>Du maximum de dissociation par voie humide . . . . .</b>	642
<b>Comparaison de la dissociation par voie sèche et par voie humide. . . . .</b>	643
<b>BIBLIOGRAPHIE . . . . .</b>	645

## CHAPITRE IV

## ACTION DE L'ÉLECTRICITÉ SUR LES CORPS

§ 31. — DIFFÉRENTS MODES D'ACTION DE L'ÉLECTRICITÉ . . . . .	648
§ 32. — ACTIONS CHIMIQUES DES COURANTS . . . . .	649
<b>Décompositions . . . . .</b>	649
Corps binaires. . . . .	649
Sels oxygénés . . . . .	649
<b>Lois des décompositions électro-chimiques . . . . .</b>	650
<i>Loi de Faraday. . . . .</i>	652
<i>Loi de M. E. Becquerel. . . . .</i>	653
Précautions à prendre dans la vérification de ces lois. . . . .	654
§ 33. — ACTION DE L'ÉTINCELLE. . . . .	655
<b>Dissociation sous l'influence de l'étincelle . . . . .</b>	656
Acide sulfuroux . . . . .	656
Acide chlorhydrique . . . . .	656
Oxyde de carbone . . . . .	657
Gaz ammoniac. . . . .	657
<b>Action propre de l'étincelle. . . . .</b>	658
Acide carbonique. . . . .	658

Mélanges d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'oxygène . . . . .	658
Acétylène . . . . .	659
<b>Modifications allotropiques produites par l'étincelle.</b> . . . .	659
<b>Actions produites par les étincelles d'induction.</b> . . . .	660
<b>Action de l'arc voltaïque</b> . . . . .	660
<b>Action d'une série continue d'étincelles.</b> . . . .	661
<b>§ 34. — ACTION DE L'EFFLUVE</b> . . . . .	662
<b>Divers modes de production de l'effluve</b> . . . . .	662
Appareil de M. Houzeau . . . . .	662
Appareil de Siemens . . . . .	663
Appareil Ruhmkorff . . . . .	663
Appareil de M. A. Thénard . . . . .	663
Appareils de M. Berthelot . . . . .	663
Appareil à ozone . . . . .	663
Appareil à tubes concentriques . . . . .	664
Tube éprouvette . . . . .	665
<b>Modifications isomériques produites par l'action de l'effluve.</b> . . . .	666
Expériences de M. Berthelot . . . . .	666
Expériences de MM. Hautefeuille et Chappuis . . . . .	667
Acétylène . . . . .	668
<b>Combinaisons et décompositions effectuées par l'action de l'effluve</b> . . . . .	668
Réactions diverses . . . . .	668
Combinaisons de l'azote libre avec les matières organiques . . . . .	670
Combinaisons effectuées sous l'influence de l'électricité de l'atmosphère . . . . .	671
Réactions de l'oxygène libre produites par l'effluve . . . . .	672
Acide persulfurique . . . . .	672
Acide pernitrique . . . . .	673
<b>Différence d'action de l'effluve et de l'étincelle</b> . . . . .	673
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> . . . . .	674

## CHAPITRE V

### ACTION DE LA LUMIÈRE SUR LES CORPS

<b>§ 35. — EFFETS GÉNÉRAUX PRODUITS PAR LES RAYONS LUMINEUX.</b> . . . .	675
<b>Modifications allotropiques.</b> . . . .	675
Combinaisons déterminées par l'énergie lumineuse . . . . .	676
Comparaison de l'énergie des divers rayons colorés . . . . .	676
Expériences de MM. Favre et Silbermann . . . . .	676
Expériences de MM. Bunsen et Roscoe . . . . .	677
<b>Décompositions déterminées par la lumière</b> . . . . .	678
Matières minérales . . . . .	678
Réductions . . . . .	678
Expériences de M. Tyndall . . . . .	679
Matières organiques . . . . .	680
<b>Influence de la couleur des rayons.</b> . . . .	681
<b>Différences qui existent entre l'action de la chaleur et celle de la lumière.</b> . . . .	682
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> . . . . .	682

## CHAPITRE VI

## DIFFUSIBILITÉ ET PERMÉABILITÉ DE LA MATIÈRE

§ 26. — DIFFUSION DES LIQUIDES . . . . .	684
<b>Diffusion des liquides par contact direct</b> . . . . .	684
Expériences de Graham . . . . .	684
Expériences de M. Marignac . . . . .	685
Lois de la diffusion . . . . .	686
<b>Diffusion des liquides à travers une cloison poreuse</b> . . . . .	687
Expériences de Du Rochet . . . . .	687
<b>Relations entre la diffusion et l'endosmose</b> . . . . .	688
<b>De la dialyse, ses applications</b> . . . . .	689
Colloïdes et cristalloïdes . . . . .	689
Dialyse . . . . .	689
Préparation de substances colloïdales à l'état de pureté . . . . .	691
Extraction de substances minérales dissoutes dans des matières organiques . . . . .	691
Osmogène . . . . .	692
§ 37. — DIFFUSION DES GAZ . . . . .	692
<b>Diffusion par contact direct</b> . . . . .	692
Expérience de Berthollet . . . . .	692
Expériences de M. Merget . . . . .	693
<b>Diffusion à travers des ouvertures très resserrées</b> . . . . .	694
Vitesses d'effusion . . . . .	694
<b>Diffusion à travers les cloisons poreuses</b> . . . . .	694
Diffusiomètre de Graham . . . . .	694
Vitesses de transpiration . . . . .	695
Vitesses de diffusion . . . . .	696
<b>Différents modes d'écoulement des gaz</b> . . . . .	696
<b>Mesure de la vitesse du mouvement particulier des gaz</b> . . . . .	697
Expériences de M. Bunsen . . . . .	697
Mesure de la densité de l'ozone . . . . .	698
<b>Perméabilité des parois poreuses</b> . . . . .	698
Expériences de M. H. Sainte-Claire Deville . . . . .	698
Perméabilité des métaux . . . . .	701
<i>Expériences de M. H. Sainte-Claire Deville</i> . . . . .	701
<i>Expériences de M. Cailletet</i> . . . . .	704
<i>Expériences de MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost</i> . . . . .	704
Perméabilité des métaux à la température ordinaire . . . . .	705
<b>Diffusion à travers une paroi liquide</b> . . . . .	707
<b>Atmolyse, ses applications</b> . . . . .	707
Propriétés du caoutchouc . . . . .	708
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> . . . . .	710

## CHAPITRE VII

## DE LA DENSITÉ

§ 38. — CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES . . . . .	712
Définitions . . . . .	712
Masse. . . . .	712
Densité . . . . .	712
Poids spécifique . . . . .	712
§ 39. — DENSITÉ DES CORPS SOLIDES . . . . .	714
Méthode de la balance . . . . .	714
Emploi des aréomètres . . . . .	714
Aréomètre de Nicholson. . . . .	714
Densimètre de M. Paquet . . . . .	715
Méthode du flacon . . . . .	715
Corps altérables par l'eau. . . . .	718
Substances pulvérulentes . . . . .	718
Stéréomètre. . . . .	718
Voluménomètre . . . . .	719
Densités de quelques solides . . . . .	721
Densités des différents bois . . . . .	725
Substances en poudre. . . . .	726
Densité de la glace à différentes températures . . . . .	726
Densité des alliages. . . . .	726
Causes qui font varier la densité. . . . .	727
Trempe . . . . .	727
Écrouissage . . . . .	728
Relations entre la densité et la force vive intérieure des corps. . . . .	729
Acide cyanurique . . . . .	729
Soufre . . . . .	729
Acide arsénieux . . . . .	729
§ 40. — DENSITÉ DES LIQUIDES . . . . .	730
Méthode de la balance. . . . .	730
Emploi des aréomètres. . . . .	731
Aréomètre de Fahrenheit . . . . .	731
Densimètre . . . . .	731
Méthode du flacon. . . . .	732
Densité de quelques liquides. . . . .	732
Variations de la densité avec la température . . . . .	734
§ 41. — DE LA CONTRACTION. . . . .	735
Définitions . . . . .	735
Densité moyenne . . . . .	735
Contraction . . . . .	735
Chaleur de la contraction. . . . .	736
Contraction dans les phénomènes de dissolution . . . . .	737
Coefficient de contraction . . . . .	737
Modules de densités. . . . .	738
Contraction dans les mélanges de liquides. . . . .	739



Mélanges d'alcool et d'eau. . . . .	740
§ 42. — DU VOLUME SPÉCIFIQUE . . . . .	741
Définitions . . . . .	741
Volume spécifique des corps solides . . . . .	741
Métaux . . . . .	741
Corps analogues . . . . .	742
Substances isomorphes . . . . .	742
Substances dimorphes. . . . .	743
Volume spécifique des liquides . . . . .	744
BIBLIOGRAPHIE . . . . .	744
§ 43. — DENSITÉ DES GAZ. . . . .	746
Méthode de Regnault . . . . .	746
Détermination du poids du litre d'air. . . . .	749
Densité des principaux gaz. . . . .	749
Cas où l'on ne dispose que d'une faible quantité de gaz. . . . .	750
Méthode de M. Bunsen . . . . .	751
Méthode fondée sur la diffusion. . . . .	752
Méthode de MM. V. et C. Meyer. . . . .	753
Densité du chlore. . . . .	754
Densités du brome et de l'iode. . . . .	755
Expériences de MM. Crafts et Meier . . . . .	755
Expériences de M. Troost . . . . .	757
Conclusions à tirer de ces recherches. . . . .	757
BIBLIOGRAPHIE . . . . .	758
§ 44. — DENSITÉ DES VAPEURS. . . . .	759
Méthode de Gay-Lussac. . . . .	759
Méthode de M. Dumas. . . . .	760
Méthode de MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost. . . . .	763
Méthode de M. Hoffmann. . . . .	766
Méthode de M. Troost. . . . .	767
Méthode de M. Meyer. . . . .	770
Méthode de MM. Crafts et Meier. . . . .	772
§ 45. — VARIATIONS QU'ÉPROUVENT LES DENSITÉS DES VAPEURS. . . . .	773
Densités limites. . . . .	773
§ 46. — RELATIONS ENTRE LES DENSITÉS DE VAPEURS ET LES ÉQUIVALENTS. . . . .	775
Loi de Gay-Lussac . . . . .	775
Calcul des densités. . . . .	775
Densités théoriques. . . . .	776
Densités des corps qui ont même équivalent . . . . .	776
Cas des vapeurs trop rapprochées de leur point de condensation . . . . .	777
Acide acétique. . . . .	778
Soufre . . . . .	778
§ 47. — INTERVENTION DES PHÉNOMÈNES DE DISSOCIATION DANS LA MESURE DES DENSITÉS DE VAPEUR . . . . .	779
Dissociation des vapeurs . . . . .	779
Corps simples. . . . .	780
Corps composés . . . . .	780
Bromhydrate d'amylène . . . . .	780
Calomel. . . . .	781
Sulphhydrate d'ammoniaque . . . . .	782

<i>Acide hypoazotique</i> . . . . .	782
<i>Chlorhydrate d'ammoniaque</i> . . . . .	784
<b>Emploi de la diffusion pour démontrer la dissociation des vapeurs.</b> . .	787
Expériences de M. Pébal . . . . .	787
Expériences de MM. Wanklyn et Robinson . . . . .	788
Expériences sur l'hydrate de chloral . . . . .	789
<b>Emploi de la diffusion dans les mesures des densités de vapeurs.</b> . .	789
Indications que peut fournir cette méthode . . . . .	789
Expériences de M. Wurtz sur le perchlorure de phosphore . . . . .	790
<b>Causes d'erreurs que comportent les méthodes précédentes.</b> . . . .	791
Causes d'erreurs apportées dans la mesure des densités, par les variations de compressibilité et de dilatation des vapeurs, ainsi que par l'applica- tion de la loi du mélange des gaz. . . . .	792
<i>Expériences de MM. Troost et Hautesfeuil</i> . . . . .	792
Densités de quelques vapeurs. . . . .	795
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> . . . . .	796

## CHAPITRE VIII

### DE L'AFFINITÉ ET DES CAUSES QUI LA MODIFIENT

<b>§ 48. — DE L'AFFINITÉ</b> . . . . .	799
<b>Considérations générales relatives à l'affinité.</b> . . . .	799
De la combinaison et de ses caractères. . . . .	802
Force vive. — Principe de la conservation de la force . . . . .	804
De l'énergie : totale, actuelle, potentielle. . . . .	805
Principes fondamentaux de la mécanique chimique. . . . .	808
<i>Principe des travaux moléculaires</i> . . . . .	808
<i>Principe de l'équivalence calorifique des transformations chimiques.</i> . . . .	808
<i>Principe du travail maximum</i> . . . . .	809
Combinaisons directes ou indirectes. . . . .	809
<b>§ 49. — CAUSES QUI FAVORISENT OU QUI CONTRARIENT L'ACTE DE LA COMBINAISON.</b> . . . .	810
<b>Influence de la pression.</b> . . . .	810
Rôle des gaz condensés à la surface des corps réagissants . . . . .	810
Expériences de M. Cailletet . . . . .	810
Expériences de M. Berthelot. . . . .	812
Causes d'erreurs à éviter dans ces expériences . . . . .	812
Expériences de M. A. Ditte . . . . .	813
Action de l'hydrogène sur les sels d'argent. . . . .	813
Oxydations. — Expériences de M. Cailletet. . . . .	814
Expériences de M. P. Bert. . . . .	814
Expériences de M. Joubert sur la phosphorescence . . . . .	815
<i>Phosphore</i> . . . . .	815
<i>Soufre. — Arsenic.</i> . . . .	816
Phénomènes de dissociation . . . . .	816
<i>Expériences de M. Ogier.</i> . . . .	817
<b>Influence des corps poreux ou pulvérulents, leur prétendue action de présence.</b> . . . .	818

INDEX.	887
Augmentation de pression due aux matières poreuses . . . . .	818
Élévation de température provoquée par les corps poreux . . . . .	819
Rôle de l'air condensé par les corps poreux . . . . .	820
<i>Décompositions, vaporisation, etc., effectuées sous l'influence du vide ou d'un courant de gaz.</i> . . . .	820
<i>Décompositions ou changements d'état effectués sous l'influence d'un corps poreux</i> . . . . .	822
<b>Actions catalytiques.</b> . . . .	824
Action de l'oxyde d'argent sur l'eau oxygénée . . . . .	824
Action de l'argent métallique sur l'eau oxygénée . . . . .	825
<b>Influence des actions mécaniques</b> . . . . .	825
Décomposition de l'acide azoteux. . . . .	825
Décomposition de l'hypochlorite d'ammoniaque. . . . .	826
Expériences de M. Berthelot. . . . .	826
Vitesse avec laquelle se propage la combustion d'un mélange gazeux . . . . .	826
<i>Expériences de M. H. Sainte-Claire Deville.</i> . . . .	827
<i>Expériences de MM. Schläsing et de Mondésir.</i> . . . .	827
<i>Expériences de M. Neyreneuf.</i> . . . .	827
<i>Expériences de M. Schützenberger.</i> . . . .	828
<b>État naissant</b> . . . . .	829
Action de l'hydrogène sur l'acide azotique. . . . .	829
Expériences de M. H. Sainte-Claire Deville . . . . .	829
<i>Action du zinc sur l'acide azotique</i> . . . . .	829
<i>Action du zinc sur des mélanges d'acides.</i> . . . .	831
Expériences de M. Berthelot . . . . .	831
<i>Formation de l'acide hypochloreux</i> . . . . .	831
<i>Production de l'acide formique.</i> . . . .	831
<i>Propriétés des amalgames alcalins.</i> . . . .	832
<b>Actions de masses.</b> . . . .	832
Action de l'hydrogène sulfuré sur les carbonates et action inverse . . . . .	832
Action de l'eau sur le fer et action inverse. — Expériences de M. Sainte-Claire Deville. . . . .	833
<b>Résumé.</b> . . . .	835
<b>BIBLIOGRAPHIE</b> . . . . .	836

## CHAPITRE IX

### CONSTITUTION DE LA MATIÈRE

§ 50. — DE LA MATIÈRE PESANTE. . . . .	839
<b>Doctrines principales des anciens</b> . . . . .	839
École éléatique. . . . .	839
Empédocle . . . . .	939
Leucippe . . . . .	840
Démocrite. . . . .	840
Anaxagore. . . . .	841
Moyen âge. . . . .	842
<b>Divisibilité de la matière.</b> . . . .	842

<b>Hypothèse d'une matière formée de points matériels . . . . .</b>	843
<b>Mouvements propres des particules matérielles pesantes. . . . .</b>	844
Vitesses moyennes des particules. . . . .	844
Trajectoire moyenne des particules. . . . .	845
Trajectoire des particules dans les gaz très raréfiés. — Matière radiante.	846
<b>Différents états de la matière pesante. . . . .</b>	849
Dimensions des particules . . . . .	850
Nombre des particules contenues dans un volume donné. . . . .	851
<b>§ 51. DE LA MATIÈRE NON PESANTE OU ÉTHER . . . . .</b>	852
<b>De l'éther . . . . .</b>	852
<b>Matérialité de l'éther. . . . .</b>	853
Rayonnement de la chaleur . . . . .	853
Transformation des ondes lumineuses. . . . .	853
Expériences de M. Bell. . . . .	853
Expériences sur les raies spectrales. . . . .	854
<b>Densité de l'éther. . . . .</b>	856
<b>§ 52. — UNITÉ DE LA MATIÈRE . . . . .</b>	856
<b>Étude comparée des spectres des étoiles. . . . .</b>	856
<b>Expériences de M. Lockyer . . . . .</b>	857
Variations du spectre du calcium . . . . .	857
Variations du spectre de l'hydrogène . . . . .	861
Raies de l'hydrogène dans les spectres de quelques corps . . . . .	862
<b>Différences qui existent entre les corps réputés simples et les corps composés. . . . .</b>	862
Chaleurs spécifiques des gaz. . . . .	863
Chaleurs spécifiques des corps solides ou liquides. . . . .	864
Comparaison des éléments à masse chimique considérable avec certains composés . . . . .	865
<b>Recherches de M. Lockyer. . . . .</b>	866
Raies du fer dans le soleil. . . . .	866
<b>Idées générales sur la constitution de la matière. . . . .</b>	870
<b>BIBLIOGRAPHIE. . . . .</b>	871



# ERRATA

*lisez :*

*au lieu de :*

Page	ligne	en remontant	loi de	lois de
— 426	— 3	en remontant	<i>philosoph.</i>	<i>philosoph.</i>
— 434	— 5		sur la glace	sur la glace
— 458	— 1		<i>préparation</i>	<i>préparations</i>
— 499	— 32		d'ailleurs pour	d'ailleurs pour
— 501	— 1	en remontant	continuera de la sorte	continuera de la sorte
— 525	— 4		— 0,001 1807 t	— 0,001 1807 t
— 610	— 7	en remontant	<b>réactions</b>	<b>réactions</b>
— 698	— 19		plus haut.	plus haut,
— 701	— 6		(fig. 72)	(fig. 72)
— 715	— 9	en remontant	du corps est N décigrammes	du corps est N décigrammes
— 771	— 3		par	par
— 832	— 28		<b>Action de masses</b>	<b>Action des masses</b>
— 832	— 33		<i>l'hydrogène sulfuré sur</i>	<i>l'hydrogène sulfuré par</i>
— 832	— 36		là si l'on arrête	à si l'on arrête
— 844	— 14	en remontant	(p. 419, 637)	(p. 313)
— 851	— 15		$\frac{E}{2r}$	$\frac{E}{2r}$
— 861	— fig. 98		1474	174
— 411	— 7		(p. 408)	(p. 24)
— 417	— 5		(p. 504, 566)	(p. 120, 182)
— 452	— 5		(p. 457)	(p. 73)
— 467	— 7		(p. 693)	(p. 309)
— 470	— 7		(p. 543)	(p. 157)
— 472	— 7	en remontant	(p. 470)	(p. 86)
— 483	— 15		(p. 470)	(p. 86)
— 483	— 13	en remontant	(p. 512, 514)	(p. 128, 130)
— 484	— 4	en remontant	(p. 503)	(p. 119)
— 486	— 9		(p. 763)	(p. 379)
— 487	— 1	en remontant	(p. 471)	(p. 87)
— 497	— 13		(p. 522)	(p. 138)
— 502	— 14	en remontant	(p. 492)	(p. 108)
— 528	— 5		(p. 699)	(p. 315)
— 540	— 14		(p. 555)	(p. 171)
— 541	— 1	en remontant	(p. 792)	(p. 408)
— 544	— 18		(p. 486)	(p. 102)
— 555	— 10		(p. 854)	(p. 470)
— 556	— 4		(p. 534, 536)	(p. 150, 152)
— 564	— 11	en remontant	(p. 516)	(p. 132)
— 590	— 9		(p. 763)	(p. 379)
— 599	— 8	en remontant	(p. 594)	(p. 210)
— 600	— 24		(p. 595)	(p. 211)
— 600	— 25		(p. 607)	(p. 223)



— 625	— 2	(p. 788)	(p. 395)
— 625	— 2 en remontant	(p. 440)	(p. 56)
— 639	— 8 en remontant	(p. 580, 600)	(p. 93, 216)
— 656	— 16	(p. 585)	(p. 201)
— 660	— 14	(p. 668)	(p. 283)
— 666	— 3 en remontant	(p. 659)	(p. 275)
— 668	— 22	(p. 561)	(p. 177)
— 669	— 10 en remontant	(p. 658)	(p. 274)
— 672	— 7 en remontant	(p. 664)	(p. 280)
— 686	— 1 en remontant	(p. 625)	(p. 241)
— 701	— 7	(p. 698)	(p. 314)
— 729	— 16	(p. 553)	(p. 169)
— 730	— 5	(p. 736)	(p. 352)
— 730	— 15	(p. 736)	(p. 352)
— 732	— 14	(p. 716)	(p. 332)
— 734	— 13	(p. 577)	(p. 193)
— 737	— 18	(p. 462)	(p. 78)
— 741	— 12	(p. 735)	(p. 351)
— 752	— 8 en remontant	(p. 694)	(p. 310)
— 757	— 11	(p. 486)	(p. 102)
— 763	— 11 en remontant	(p. 792)	(p. 408)
— 766	— 11	(p. 486)	(p. 102)
— 768	— 13	(p. 792)	(p. 408)
— 782	— 9 en remontant	(p. 627)	(p. 243)
— 819	— 11	(p. 516, 564)	(p. 132, 180)
— 820	— 18	(p. 536, 810)	(p. 153, 176)
— 823	— 3	(p. 481)	(p. 97)
— 825	— 7 en remontant	(p. 822)	(p. 438)
— 828	— 8	(p. 523)	(p. 139)
— 833	— 9	(p. 821)	(p. 437)
— 844	— 23	(p. 693)	(p. 309)
— 850	— 2	(p. 425, 563)	(p. 40, 179)
— 851	— 14 en remontant	(p. 846)	(p. 462)
— 854	— 17 en remontant	(p. 554)	(p. 170)
— 862	— 7 en remontant	(p. 531)	(p. 147)
— 866	— 23 en remontant	(p. 857, 862)	(p. 473, 478)